

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ.ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО”

Лоскутова Тетяна Володимирівна



УДК 621.793.6:[(669.295+669.26):669.71]

**ФОРМУВАННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПОКРИТТІВ ЗА УЧАСТЮ Ti,  
Cr, Al З БАР'ЄРНИМИ ШАРАМИ НА СТАЛЯХ, ТИТАНОВИХ ТА ТВЕРДИХ  
СПЛАВАХ**

Спеціальність 05.16.01 - Металознавство та термічна обробка металів

**Автореферат**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі металознавства та термічної обробки Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут ім.Ігоря Сікорського”.

**Науковий консультант:**

доктор технічних наук, професор  
**Хижняк Віктор Гаврилович,**  
Національний технічний університет України  
“Київський політехнічний інститут ім.Ігоря Сікорського”,  
професор кафедри металознавства та термічної обробки

**Офіційні опоненти:**

доктор технічних наук, професор,  
**Борисова Алла Лукінічна,**  
Інститут електрозварювання ім.Є.О.Патона НАН України  
провідний науковий співробітник

доктор технічних наук, старший науковий співробітник,  
**Панарін Валентин Євгенович,**  
Інститут металофізики ім.Г.В. Курдюмова НАН України,  
провідний науковий співробітник

доктор технічних наук, старший науковий співробітник  
**Шипицин Сергій Якович,**  
Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, завідувач  
відділу високоміцних конструкційних і спеціальних сталей

Захист відбудеться «27» квітня 2021 року о 14 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.26.002.12 у Національному технічному університеті України “Київський політехнічний інститут” за адресою: 03056, Київ-56, пр. Перемоги, 37, корп. № 9, ауд. 101.

З дисертацією можна ознайомитись у Науково-технічній бібліотеці ім. Г.І. Денисенка Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут” за адресою: 03056, Київ-56, пр. Перемоги, 37.

Автореферат розісланий « 25 » березня 2021 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д **26.002.12**  
кандидат технічних наук



О.В. Степанов

**Актуальність роботи.** Сучасні матеріали експлуатують в жорстких умовах одночасної дії контактних навантажень, високих швидкостей, підвищених температур, агресивних середовищ і повинні мати комплексні захисні властивості: поєднувати опір зносу, хімічну стабільність при підвищених температурах, високу корозійну стійкість. Використання складнолегованих сплавів є в більшості випадків недоцільним, економічно та технологічно не виправданим, тому що за більшість експлуатаційних характеристик несе відповідальність лише поверхневий шар матеріалу. Змінюючи фазовий та хімічний склади, структуру поверхні матеріалу шляхом хіміко-термічної обробки, можливо істотно покращити її експлуатаційні властивості, такі як твердість, міцність, зносостійкість, жаростійкість, корозійна стійкість. За рахунок отримання покриттів можливо поєднати високі експлуатаційні властивості поверхні з позитивними властивостями основи. Композицію «матеріал основи – покриття» формують в залежності від умов роботи виробів. Перспективними з точки зору властивостей є багатошарові покриття - композиції за участю карбідів, нітридів, оксидів, інтерметалідів перехідних металів, алюмінію, які могли б поєднувати необхідні функціональні властивості одних складових покриття – зносостійкість, жаро- та корозійну стійкість з бар'єрними властивостями інших.

Роль бар'єрних шарів полягає в гальмуванні при високих температурах дифузійного перерозподілу елементів покриття, основи і контр-тіла, як при хіміко-термічній обробці так і в процесі експлуатації, що сприятиме збільшенню концентрації в зоні покриття насичуючих елементів, формуванню необхідного фазового складу, стабільному існуванню при експлуатації сполук покриття. На теперішній час відомі бар'єрні шари на основі нікелю, бору, кремнію тощо. В якості бар'єрних шарів у роботі запропоновано тугоплавкі сполуки перехідних металів: нітрид титану та карбіди хрому. Такий вибір обґрунтовується поєднанням унікальних властивостей цих сполук: висока мікротвердість та термодинамічна стабільність, порівняно високі жаростійкість, жароміцність та корозійна стійкість з гіпотетичними бар'єрними властивостями. Але літературні джерела щодо можливості отримання багатокомпонентних дифузійних покриттів з бар'єрними шарами на вуглецевих та легуваних сталях, твердих сплавах, сплавах на основі титану мають обмежений характер.

Відомо, що порядок розташування шарів окремих сполук у покритті визначає властивості композиції в цілому. Підвищенню жаростійкості сприяє формування на поверхні металів дифузійних шарів на основі алюмінію та хрому- металів, які мають високу хімічну активність та утворюють на поверхні захисні пасивуючі плівки оксидів  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Високу зносостійкість в умовах різання показують покриття на твердих сплавах, отримані методом хімічного осадження з газової фази, які складаються з шарів сполук  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiC}$ . При наведеному вище порядку розташування шарів від поверхні до основи отримане покриття повинно мати високу температурну стабільність, стійкість до лункоутворення, твердість. Такі позитивні властивості можуть надати покриттю окремі шари, що чергуються: твердість, стійкість до лункоутворення – шари  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$  (завдяки низькому коефіцієнту тертя цих сполук та схоплювання в парі зі сталлю, присутності при різанні оксиду  $\text{TiO}_2$ ,

який виконує роль сухого мастила); температурну стабільність, бар'єрні властивості -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (який гальмує дифузійну взаємодію між покриттям і оброблюваним сплавом, проникнення кисню повітря в покриття і основу).

У науково – технічній літературі значна увага приділяється дослідженням структури, властивостей сплавів на основі легованого хромом інтерметаліду  $\text{Al}_3\text{Ti}$  зі структурою  $\text{L}_{12}$  потрійної системи  $\text{Al} - \text{Ti} - \text{Cr}$  та вивченню можливості використання цих сплавів у покриттях. При цьому найвищу жаростійкість серед сплавів цієї системи мають сплави на основі фази Лавеса. При окисленні таких сплавів на поверхні утворюється захисна плівка оксиду  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , але присутність бінарної складової  $\text{TiAl}$  визначає підвищену крихкість сплаву.

Перспективним є також формування багатошарових покриттів з бар'єрною складовою шляхом поєднання методів фізичного осадження з газової фази сполук  $\text{TiN}$ , азотування, дифузійного хромування з наступним дифузійним насиченням титаном та алюмінієм, хромом та алюмінієм методами хіміко-термічної обробки (ХТО). Але покриття за участю титану, алюмінію, хрому з бар'єрним шаром в науково – технічній літературі практично не наведені.

Таким чином, актуальним і практично не розробленим напрямком в галузі хіміко-термічної обробки є встановлення закономірностей формування складу, структури та визначення властивостей (жаростійкості, корозійної стійкості та зносостійкості) багатокомпонентних покриттів за участю титану, хрому та алюмінію з бар'єрною складовою на основі нітридів  $\text{TiN}$ , карбідів хрому  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  на поверхні вуглецевих та легованих сталей, твердих сплавів, титанових та інших сплавів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами.** Робота мала зв'язок з держбюджетними та ініціативними темами, які виконувались на кафедрі металознавства та термічної обробки КПІ ім.Ігоря Сікорського протягом 2005-2019 рр.: № 2014 «Наукові основи формування багатокомпонентних карбідних покриттів з високим комплексом властивостей на сталях» (номер державної реєстрації 0107U002968, термін виконання 01.01.2007-31.12.2009 р.); № 2307ф «Фізико-хімічні основи формування оксикарбонітридних покриттів за участю перехідних металів на сплавах» (0110U002366, 01.01.2010-31.12.2012 р.); № 2608ф «Встановлення закономірностей створення дифузійних покриттів на сплавах та взаємозв'язку між їх складом, будовою і властивостями» (0113U000999, 01.01.2013-31.12.2015 р.); «Багатофункціональні захисні покриття на металах та сплавах військового та цивільного призначення» (0119U100749. 02.2019-02.2021).

### **Мета і завдання досліджень**

Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей формування багатокомпонентних покриттів нового покоління за участю титану, хрому та алюмінію з бар'єрними шарами, до складу яких входять карбіди хрому  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , нітрид титану  $\text{TiN}$  на сталях, титанових та твердих сплавах, визначення їх структури, фазового та хімічного складів та фізико-хімічних властивостей (мікротвердості, зносостійкості, жаро- та корозійної стійкості); розробка наукових підходів практичного застосування покриттів нового покоління з заданими

структурними характеристиками та функціональними властивостями.

Для досягнення поставленої мети у роботі вирішувались такі завдання:

- на основі аналізу результатів теоретичних розрахунків фізико-хімічних умов ХТО визначити можливі склади сумішей вихідних порошків для отримання багатокомпонентних захисних покриттів на основі титану, хрому, алюмінію, заліза, кобальту, із залученням азоту, хлору та раціональні технологічні параметри ХТО;

- експериментально визначити склади вихідних сумішей на основі порошків титану та алюмінію, хрому та алюмінію для отримання багатокомпонентних захисних покриттів та температурно-часові умови їх нанесення в залежності від матеріалу, що насичують, та необхідного фазового складу покриттів;

- визначити фазовий, хімічний склади, структуру покриттів нового покоління на основі карбідів, нітридів, інтерметалідів титану, хрому та алюмінію з бар'єрною складовою, отриманих на вуглецевих, легованих сталях, твердих сплавах, сплавах на основі титану;

- встановити вплив бар'єрних шарів на основі карбідів хрому  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , карбіду титану  $\text{TiC}$ , нітриду  $\text{TiN}$  на будову титаноалітованих, хромоалітованих та хромотитаноалітованих покриттів на досліджуваних сплавах;

- визначити механізми формування багатошарових покриттів нового покоління на основі карбідів, нітридів, інтерметалідів титану, хрому та алюмінію з бар'єрною складовою;

- дослідити властивості покриттів нового покоління з бар'єрною складовою: мікротвердість, зносостійкість (в умовах сухого тертя ковзання), стійкість в різних умовах різання), жаростійкість, корозійну стійкість в агресивних середовищах;

- встановити ефективність та механізми захисної дії покриттів нового покоління з бар'єрними шарами на основі карбідів хрому  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  в умовах високотемпературної корозії на повітрі та корозії в різних промислово важливих агресивних середовищах (технічна вода, розчини солей, органічних та неорганічних кислот).

- виявити вплив особливостей структури, фазового і хімічного складів покриттів нового покоління з бар'єрними шарами на їх експлуатаційні властивості, розробити рекомендації щодо практичного використання в різних галузях промисловості та народного господарства.

**Об'єкт досліджень** – процеси формування структури та властивостей багатокомпонентних покриттів на основі карбідів, нітридів, інтерметалідів хрому, титану, алюмінію з бар'єрною складовою, отриманих на поверхні вуглецевих, легованих сталей, твердих сплавів, титанових сплавів.

**Предмет досліджень** – закономірності зміни фазового, хімічного складів, структури та властивостей багатокомпонентних покриттів на основі карбідів, нітридів, інтерметалідів хрому, титану, алюмінію з бар'єрною складовою, отриманих на поверхні вуглецевих, легованих сталей, твердих сплавів, титанових сплавів.

**Методи досліджень** – у роботі використано експериментальні методи фізичного матеріалознавства, корозійні та електрохімічні дослідження, які дозволили отримати основні результати дисертаційної роботи і підтвердити їх достовірність. Для

досліджень використані поширені конструкційні матеріали: вуглецева сталь У8А, легована сталь 9ХС, твердий сплав ВК8, титановий сплав ВТ6 у стані поставки. Теоретичні фізико-хімічні розрахунки проводили з використанням пакету прикладних програм “Астра”, «HSC Chemistry» з базою термодинамічних даних.

### **Наукова новизна отриманих результатів**

У дисертаційній роботі наведено результати досліджень впливу фізико-хімічних умов насичення на склад, структуру та властивості багатокомпонентних покриттів нового покоління на основі карбідів, нітридів, інтерметалідів хрому, титану, алюмінію з бар’єрною складовою, отриманих на поверхні вуглецевих, легованих сталей, твердих сплавів, титанових сплавів та виявлені закономірності їх формування. Покриття наносили шляхом оригінального поєднання кількох методів: азотування з наступним титаналітуванням; хромування з наступним титаноалітуванням, хромоалітуванням; нанесення шару TiN методом фізичного осадження з наступним титаноалітуванням, хромоалітуванням, титаноалюмохромуванням. Досліджувані покриття мають бар’єрні складові, що позитивно впливають на властивості. Отримані результати можуть бути кваліфіковані як вирішення важливої науково-прикладної проблеми, що буде мати вагоме значення в народному господарстві.

Основні положення, що характеризують наукову новизну роботи, полягають у такому:

1. Теоретично і експериментально обґрунтовано новий концептуальний підхід до створення багатокомпонентних покриттів нового покоління за участю сполук хрому, титану, алюмінію з бар’єрними шарами на основі TiN,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  з прогнозованими експлуатаційними властивостями на сталях, твердих та титанових сплавах. Запропонований підхід базується на дослідженні фізико-хімічних умов реакційного середовища, аналізі встановлених закономірностей та особливостей впливу параметрів насичення на склад газової та конденсованої фаз. Показано можливість використання отриманих результатів для керування складом насичуючого середовища при створенні нових способів нанесення покриттів.

2. На основі термодинамічних розрахунків обґрунтовано і експериментально підтверджено оптимальні склади насичуючих сумішей та температурні інтервали комплексного насичення хромом та алюмінієм, титаном та алюмінієм сталей, твердих сплавів, титанових сплавів, що дозволило раціонально підійти до розробки нових способів нанесення покриттів та їх складів з комплексом високих властивостей.

Показана можливість використання шарів на основі карбідів хрому  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  в якості бар’єрних при титаноалітуванні.

3. Визначено вплив бар’єрних шарів на основі карбиду титану TiC, нітриду титану TiN та карбідів хрому  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , на фазовий, хімічний склади та будову отриманих покриттів:

- встановлено, що при титаноалітуванні сталей У8А, 9ХС, твердого сплаву ВК8 з шаром TiN, азотованих на поверхні утворюються багатошарові покриття за участю бар’єрної композиції TiN, TiC, зони сполук: відповідно  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$ ,  $\text{TiAlO}_2$ , та оксиду  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (на зовнішній стороні покриття).

- показано, що отримана бар'ерна композиція гальмує дифузію алюмінію, кисню
- в підкладку, та елементів підкладки - в покриття: перешкоджає утворенню  $\text{Fe-}\alpha(\text{Al})$
- на сталях, зони з підвищеним вмістом алюмінію, кисню - на твердому сплаві:
  - при хромотитаноалітуванні сталі У8А з шаром  $\text{TiN}$  покриття складаються з бар'єрної складової  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiC}$  та зони сполук  $\text{FeTi}$ ,  $\text{FeCr}$  та  $\text{TiAlCr}$ ;
  - в титаноалітованих покриттях з бар'єрним шаром  $\text{TiN}$  на сталях та твердих сплавах у зоні сполук виявлена присутність азоту, що сприяє зростанню мікротвердості та зносостійкості цих шарів
  - при титаноалітуванні, хромоалітуванні попередньо хромованої сталі У8А формуються багатошарові покриття на основі  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{Ti}$  та  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{AlCr}_2$ . Бар'єрні функції при титаноалітуванні виконують шари  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{TiC}$ , при хромоалітуванні - шари  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Алюміній в обох випадках концентрується в поверхневих шарах покриттів.
  - при хромоалітуванні титанового сплаву ВТ6 при значній кількості активатора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в реакційній суміші можливе формування шарів нітридів  $\text{TiN}$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ . Присутність бар'єрних шарів  $\text{TiN}$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  на поверхні сприяє підвищенню зносостійкості та перешкоджає взаємодії елементів покриття з контр-тілом.

4. Встановлено механізми формування титаноалітованих, титанохромоалітованих покриттів на сталях та твердих сплавах з бар'єрними шарами  $\text{TiN}$  або  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ :

- показано, що при титаноалітуванні азотованої сталі У8А та твердого сплаву ВК8 при екстракції елементів до поверхні в першу чергу утворюється шар нітриду титану  $\text{TiN}$  з бар'єрними властивостями;
- на зразках з шаром  $\text{TiN}$ , нанесених методом фізичного осадження з газової фази за умов дифузійного насичення (титаном та алюмінієм, титаном, алюмінієм та хромом) відбувається екстракція елементів підкладки до поверхні з утворенням карбідів та інтерметалідів;
- при титаноалітуванні сталі У8А з бар'єрним шаром карбідів хрому відбувається часткова деградація шарів карбідів хрому, екстракція хрому та вуглецю до поверхні, утворення карбіду титану  $\text{TiC}$  та інтерметалідів титану, алюмінію, хрому, заліза. Шари карбідів хрому  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  повністю гальмують проникнення в підкладку титану та алюмінію.

5. Отримано нові дані щодо впливу бар'єрних шарів нітриду титану  $\text{TiN}$  та карбідів хрому  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  в титаноалітованих і хромоалітованих, хромотитаноалітованих покриттях на жаростійкість, корозійну стійкість та зносостійкість досліджуваних матеріалів. Показано, що утворена композиція має високу зносостійкість (завдяки присутності нітриду титану, карбідів титану та хрому) та жаростійкість, корозійну стійкість в окислювальних середовищах (завдяки поверхневим шарам з вмістом алюмінію та хрому). В умовах випробувань на жаростійкість бар'єрні шари перешкоджають дифузії алюмінію, кисню, хрому в підкладку і таким чином, як відомо з літературних джерел, сприяють підвищенню жаростійкості

- Досліджено характер деградації комплексних покриттів під час дії високих

температур, корозії та тертя ковзання без змащування.

- Визначено механізм захисної дії титаноалітованих, хромотитаноалітованих покриттів з бар'єрних шаром карбідів хрому  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  на сталі У8А в агресивних середовищах

### **Практичне значення одержаних результатів**

Визначені в роботі закономірності формування, фазові та структурні складові, властивості отриманих покриттів різного типу покладено в основу створення нових матеріалів для покриттів з функціональним використанням у різних галузях народного господарства:

- запропоновано раціональні режими нанесення покриттів та оптимальні склади насичуючих вихідних порошкових середовищ. Способи та склади захищені патентами України на корисну модель (№81813 від 10.07.2013, №81814 від 10.07.2013, №127593 від 19.03.2018, №128750 від 19.03.2018).

- обґрунтовано оптимальні типи покриттів та порядок розташування окремих шарів в залежності від конкретних умов експлуатації певного виробу.

- досліджено вплив отриманих покриттів на жаростійкість, корозійну стійкість, зносостійкість вуглецевих та легованих сталей, твердих сплавів, титанових сплавів.

- визначено вплив зовнішніх факторів (температури, контактуючого середовища) на структуру та властивості отриманих покриттів;

- Отримані в роботі покриття за фазовим, хімічним складами та матеріалом основи можна поділити за отриманими властивостями на такі групи:

\*Зносостійкі покриття на інструментальних сталях та сплавах:

-титаноалітовані сталі У8А, 9ХС, твердий сплав ВК8 з бар'єрним шаром  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiC}$ ;

-титаноалітована сталь У8А з бар'єрним шаром  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{TiC}$ ;

- хромотитаноалітована сталь У8А з бар'єрним шаром  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiC}$ ;

\*Жаростійкі покриття на сталі У8А, титановому сплаві ВТ6:

- титаноалітована сталь У8А з бар'єрним шаром  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{TiC}$  з концентрацією алюмінію на поверхні 10,9-8,98%мас.;

- хромоалітована сталь У8А з бар'єрним шаром  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  з концентрацією алюмінію на поверхні 6,5-7,0%мас., заліза - 0,7-1,0%мас.;

- хромотитаноалітована сталь У8А з бар'єрним шаром  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiC}$  з концентрацією алюмінію на поверхні 14,0%мас., хрому – 50,0%мас.;

- хромоалітований титановий сплав ВТ6 з бар'єрним шаром  $\text{TiN}$  на поверхні з концентрацією алюмінію на поверхні 7,9-8,0 %мас.;

\* Корозійностійкі покриття в середовищах з кисневою та окислювальною деполаризацією:

- титаноалітована сталь У8А з бар'єрним шаром  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{TiC}$ ;

- хромоалітована сталь У8А з бар'єрним шаром  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ;

- хромоалітований титановий сплав ВТ6 .

Група розроблених покриттів має універсальні властивості: жаростійкість, корозійну стійкість, зносостійкість.

Результати роботи впроваджено в навчальний процес в ІМЗ ім.Є.О.Патона КПІ ім.Ігоря Сікорського, зокрема, при виконанні лабораторних робіт з дисциплін



«Методи захисту металів від корозії», «Сучасні методи та технології хіміко-термічної обробки», в Сумському державному університеті (на факультеті технічних систем і ефективних технологій) в курсах «Наукові основи вибору матеріалу і прогресивних зміцнюючих технологій», «Матеріалознавство та основи термічної обробки».

Отримані в роботі покриття були випробувані на підприємствах України. Так, багатогранні непереточувані твердосплавні пластини, виготовлені зі сплаву ВК8 з покриттями, отриманими шляхом титаноалітування азотованого сплаву ВК8 сприяють підвищенню стійкості вихідного сплаву у 2,0-2,5 разів (акт випробувань ТОВ «Компресортоммаш»). Проведені промислові випробування на зносостійкість в умовах тертя-ковзання циліндра гідравлічної системи літака, виготовленого з титанового сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями, запропонованими в роботі, показали підвищення зносостійкості в 2,2-2,5 рази в порівнянні з хімічним нікелюванням (акт промислових випробувань ДП "АНТОНОВ").

#### **Особистий внесок здобувача:**

Основні наукові результати дисертаційної роботи базуються на дослідженнях, виконаних безпосередньо автором. У колективних публікаціях [1, 3-14, 16, 19-24] автором проведені експериментальні дослідження, узагальнено та систематизовано їх результати, у публікаціях [2, 15, 18] автору належать ідеї, основні технічні рішення, постановка задач досліджень, формулювання наукових висновків. Матеріал дисертаційної роботи не містить ідей, що належать співавторам, з якими були написані наукові статті.

**Апробація результатів роботи.** Робота виконана на кафедрі „Металознавства та термічної обробки” Інституту металознавства та зварювання ім.С.О.Патона Національного технічного університету України „Київський політехнічний інститут ім.Ігоря Сікорського”. Основні наукові положення та результати дисертації доповідались і обговорювались на міжнародних та загальноукраїнських конференціях:

Міжнародна науково-технічна конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах-2, 3, 5, 6, 7, 8, 9» «КПІ ім. Ігоря Сікорського» ІФФ (Україна, м. Київ – 2009, 2010, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019); III і IV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Україна, м. Київ – 2010, 2012); Міжнародна науково –технічна конференція «Сучасні проблеми трибології», (Україна, м. Київ – 2010); Загальноуніверситетська науково-технічна конференція молодих вчених та студентів, присвячена дню науки, Секція «Машинобудування», підсекція «Інтегровані технології машинобудування» (Україна, м.Київ-2011); Науково-технічна конференція викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету технічних систем та енергоефективних технологій «Сучасні технології в промисловому виробництві» (Україна, м. Суми – 2012); Международная научно-техническая конференция «Университетская наука -2011» (Україна, м.Мариуполь- 2011); III, V, VII международная Самсоновская конференция «Материаловедение тугоплавких соединений и композитов» (Україна, м. Київ – 2012, 2015, 2018); Седьмая международная конференция «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» (Україна, п.г.т. Кацивели-2012);

VIII, IX International Conference «Strategy of Quality in Industry and Education» (Varna, Bulgaria – 2013,2015); VI Міжнародна науково-технічна конференція студентів,аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Україна, м.Дніпропетровськ-2013); III Науково-технічна конференція «Титан – 2012: виробництво і застосування» (Україна, м.Запоріжжя-2013); Загальноуніверситетська науково-технічна конференція молодих вчених та студентів, присвячена дню Науки (Україна, м.Київ-2013); Міжнародна науково-технічна конференція «Технологія 2014» (Україна, м.Северодонецьк-2014); V, VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Україна, м.Київ-2014, 2018); Міжнародна науково-технічна конференція «Університетська наука -2016» (Україна, м. Маріуполь – 2016); XIII, XVI Всеукраїнська науково-практична конференція «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра» (Україна, м.Київ-2015,2018); 8-я Международная научно-технической конференции молодых ученых и специалистов "Сварка и родственные технологии" (Україна, м.Київ-2015); VII Український з'їзд з електрохімії. Сучасні проблеми електрохімії. Освіта. Наука. Виробництво. (Україна, м.Харків-2015); VIII міжнародна науково-технічна конференція "Нові матеріали і технології в машинобудіванні (Україна, м.Київ-2016); 3 і 4 rd ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry "Promising materials and Processes in Applied Electrochemistry" (Україна, м.Київ-2018,2019); XI Международна научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии в машиностроении-2019» (Україна, м.Київ-2019);

У повному обсязі дисертаційна робота доповідалась на кафедрі металознавства та термічної обробки «КПІ ім.Ігоря Сікорського»(Київ 2020 р), на розширеному семінарі інституту матеріалознавства та зварювання ім.Є.О.Патаона (Київ 2021 р.).

**Публікації.** Основні положення за темою дисертаційної роботи опубліковано в 48 друкованих наукових працях, в тому числі 1 розділ у колективній монографії, 24 статті у наукових фахових виданнях, з них 6 статей, які включені до міжнародних наукометричних баз Scopus, 4 патенти України на корисну модель, та 19 тез доповідей у збірниках матеріалів наукових конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків по розділах та загальних, списку використаних джерел літератури (371 найменування) та додатків. Робота викладена на 366 сторінках (з яких обсяг тексту становить 287 сторінок), містить 109 рисунків, 34 таблиці. Документ про випробовування наведено в додатку на 5 сторінках.

### **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

У **вступі** проаналізовано актуальність проблеми створення нових типів багатокомпонентних захисних покриттів з бар'єрними шарами, сформульовано мету, завдання, об'єкт, предмет та методи досліджень, сформульована наукова новизна, наведено дані з апробації та практичної значимості роботи, публікації, що відображають зміст роботи, відображено особистий внесок здобувача в публікаціях, підготовлених за участі співавторів.

**У першому розділі** наведено аналітичний огляд літературних джерел з перспективних методів отримання покриттів на конструкційних та інструментальних матеріалах. Наведено аналіз та класифікація сучасних методів хіміко-термічної обробки великої групи конструкційних та інструментальних сплавів. Проаналізовано вплив бар'єрних шарів на структуру та властивості матеріалів. Визначено, що за велику кількість експлуатаційних властивостей відповідає саме поверхневий шар матеріалу, тому, змінюючи структуру та фазовий склад поверхні за рахунок утворення захисних покриттів, можна досягти значного підвищення експлуатаційних властивостей матеріалу, таких як твердість, міцність, зносостійкість, корозійна стійкість, тощо. Визначено, що вибір оптимального типу покриття та порядок розташування окремих шарів визначається умовами експлуатації певного виробу.

**У другому розділі** коротко охарактеризовані досліджувані матеріали, основні способи отримання покриттів та методи дослідження їх властивостей. В якості матеріалу підкладки використовували широкий спектр інструментальних та конструкційних сплавів: вуглецева сталь У8А, легована сталь 9ХС, твердий сплав ВК8, титановий сплав ВТ6. Запропонована методика нанесення захисних покриттів складається з двох послідовних процесів: азотування та наступна металізація; фізичне осадження TiN та наступна металізація; газове хромування та наступна металізація. Азотування проводили в середовищі дисоційованого аміаку (25-35%) при температурі 540<sup>0</sup>С впродовж 20 годин. Нітрид титану TiN наносили на установці ВУ1Б з дуговим розпиленням титанового катода методом фізичного осадження з газової фази при температурі підкладки 560-600<sup>0</sup>С впродовж 20-30 хвилин. Товщина покриття складала 5,0-6,0 мкм. Хромування відбувалось у закритому реакційному просторі за умов зниженого тиску з використанням в якості вихідних реагентів порошку хрому та чотирихлористого вуглецю CCl<sub>4</sub>. Дифузійну металізацію проводили у спеціальному контейнері в печі шахтного типу в замкнутому реакційному просторі за умов зниженого тиску при температурі 1050<sup>0</sup>С протягом 4 годин. В якості вихідних матеріалів при металізації використовували порошки насичуючих елементів (титану, хрому, алюмінію та їх комбінації), інертну засипку, у якості якої використовували Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та активатор - NH<sub>4</sub>Cl. У разі хромоалітування титанового сплаву ВТ6 бар'єрний шар на основі TiN формувався безпосередньо в процесі дифузійної металізації внаслідок підвищеного вмісту активатора у складі насичуючої суміші.

Теоретичні розрахунки рівноважного складу багатокомпонентних систем за участю титану, алюмінію, хрому, титану, вольфраму, азоту, кисню, заліза виконували за допомогою прикладних програм "Астра" та «HSC Chemistry»(6 версія). Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрах ДРОН УМ-1, Rigaku Ultima IV в Cu K<sub>α</sub> – випроміненні ( $\lambda_{K\alpha}$ -Cu = 0,1541 нм), рентгенограми розшифровували за допомогою пакета прикладних програм PowderCell 2.4. Зразки для електронно-мікроскопічних досліджень готувались за стандартною методикою у вигляді плоских шліфів, запресованих на верстатах Struers UniForce та PrestoPress у струмопровідну смолу Struers PolyFast з подальшим поліруванням на шліфувально-полірувальних

верстатах Struers Abramin з використанням алмазної пасти зернистістю 1 мкм та суспензії. Структуру зразків досліджували на РЕМ Тескан Vega 3 у режимі фазового контрасту (пружно-відбиті електрони) з прискорюючою напругою 20 кВ. Для визначення елементного складу покриттів методом рентгено-спектрального мікроаналізу (РСМА) використовувався растровий електронний мікроскоп (РЕМ) CamScan 4S, оснащений енерго-дисперсійною EDX приставкою-спектрометром Link Pentafet та програмним забезпеченням INCA-200. Металографічний аналіз проводили на мікроскопах МИМ-8, Neophot-21, дюрOMETричний аналіз - на приладі ПМТ-3. Випробовування зносостійкості проводили за двома методами: тертям ковзання у вільному абразиві та тертям зразка закріпленим абразивом. Зносостійкість в умовах тертя ковзання без змащування за схемою вал-вкладка визначали на машині тертя МТ-68 при навантаженні  $P = 0,5 - 1,0$  МПа та швидкості ковзання  $V = 1,2-5,0$  м/с, при кімнатній температурі. В якості матеріалу контр-тіла використовували загартовану сталь 65Г, твердістю 51 HRC. В якості абразиву при терті з вільним абразивом використовували сухий або зволожений карбід бору з розмірами часток 150 мкм і мікротвердістю  $\sim 42$  ГПа. Величину зносу оцінювали за зміною площини лунки, що формується в результаті тертя та ваговим методом. Жаростійкість оцінювали за зміною маси зразків після їх окислення при температурі 800, 900°C продовж 8-100 годин в умовах природної аерації. Корозійні дослідження вихідних зразків та зразків з покриттями здійснювали масометричним, вольтамперичним методами при температурі 20°C в умовах природної аерації. Дослідження здійснювали в промислово важливих агресивних середовищах: 20 % лимонна кислота ( $C_6H_8O_7$ ), 10% молочна кислота ( $CH_3CHCOOH$ ), 10% оцтова кислота ( $CH_3COOH$ ), 10% мурашина кислота ( $HCOOH$ ), 10% щавлева кислота ( $C_2H_2O_4$ ), 1,5%, 10% адипінова кислота ( $C_6H_{10}O_4$ ), водопровідна вода ( $H_2O$ ), 10% сода ( $Na_2CO_3$ ), 15%, 40% нітратна кислота ( $HNO_3$ ), 3%, 35% перекис водню ( $H_2O_2$ ).

**У третьому розділі** наведені результати теоретичних розрахунків рівноважного складу багатокомпонентних систем за участю титану, алюмінію, хрому, вольфраму, азоту, кисню, заліза, хлору, що дало можливість визначити оптимальні параметри процесу (температуру, тиск, склад реакційного середовища) на формування отриманих покриттів, а також визначити домінуючі реакції, які протікають на поверхні сталей, твердих сплавів, сплавів на основі титану. Аналіз отриманих даних по визначенню рівноважного складу реакційного середовища дозволяє на основі термодинамічних розрахунків теоретично змодельовати склад та раціональні витрати вихідних порошків та температурні інтервали насичення при комплексному насиченні сплавів хромом та алюмінієм, титаном і алюмінієм.

Концептуальний підхід, покладений в основу роботи, полягав у можливості створення таких умов ХТО, при яких насичення титаном та алюмінієм, хромом та алюмінієм буде визначатися парціальним тиском їх хлоридів, а фазовий склад покриття – фазовим складом конденсованих речовин. Слід зауважити, що такий фізико-хімічний аналіз процесів ХТО не дає можливість оцінити дифузійні процеси формування покриттів, які протікають за рахунок дифузії насичуючих елементів в підкладку або за рахунок екстракції елементів з підкладки через сформований

бар'єрний шар з утворенням певних сполук. Крім того, бар'єрні шари, запропоновані в даній роботі ( $\text{TiN}$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) впливають на перерозподіл елементів при отриманні покриттів.

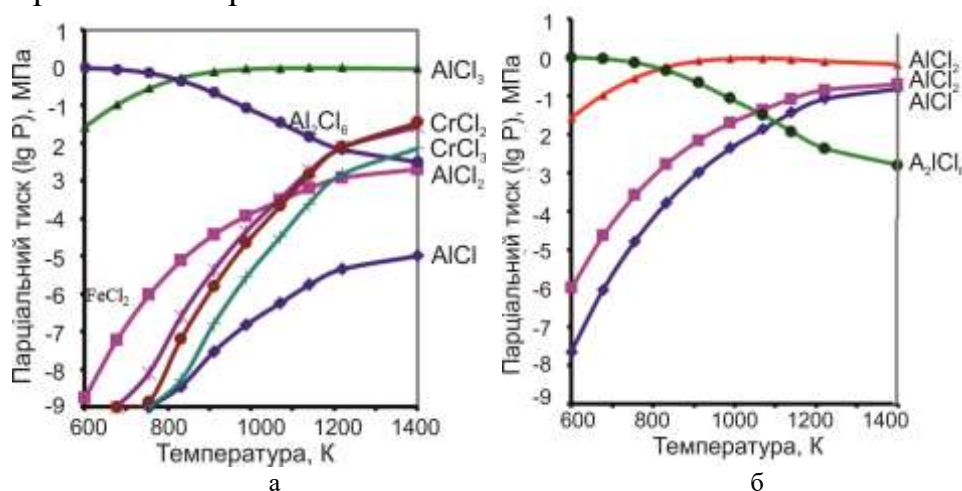


Рис.1 - Залежність парціального тиску газових сполук систем  $\text{Cr-Al-Fe-Cl}=1-0,1-1-1$  (а) та  $\text{Cr-Al-Fe-Cl}=1-0,4-1-1$  (б) від температури.

Визначено, що для систем  $\text{Cr-Al-Fe-Cl}$  парціальний тиск хлоридів алюмінію вищий на 2-3 порядки за парціальний тиск хлоридів хрому (рис.1). Збільшення кількості алюмінію призводить до того, що парціальні тиски хлоридів хрому різко знижуються і процес

хромування стає термодинамічно маловірогідним.

Визначено, що для системи  $\text{Ti-Al-Fe-Cl}$  парціальний тиск хлоридів титану та алюмінію практично однаковий у широкій області концентрацій титану та алюмінію. Таким чином, можна вважати вірогідність одночасного насичення титаном та алюмінієм значною. Кількісне співвідношення компонентів практично не впливає на значення парціальних тисків хлоридів титану та алюмінію (рис.2).

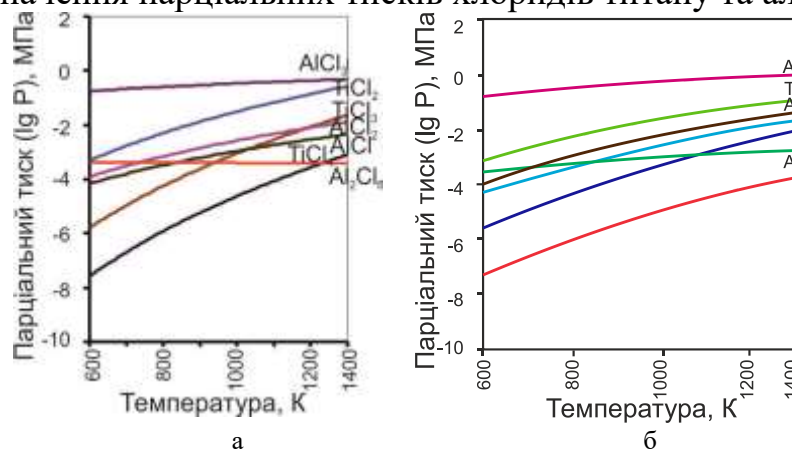


Рис. 2 - Залежність парціального тиску газових сполук системи  $\text{Fe-Al-Ti-Cl}=1-0,1-1-1$  (а) та  $\text{Fe-Al-Ti-Cl}=1-1-1-1$  (б) від температури

Показано, що в реакційному просторі в середовищі за участю кисню можливе утворення і існування в широкій області концентрацій титану, алюмінію та хрому оксидів  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Присутність цих сполук у покритті є небажана.

Підтверджено, що підвищений вміст  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в системі  $\text{Cr-Al-Ti-NH}_4\text{Cl}$  призводить до утворення  $\text{TiN}$  у

складі конденсованої фази.

Було встановлено, що за раціональну температуру при насиченні сплавів на основі заліза хромом та алюмінієм, титаном та алюмінієм слід вважати 1273-1323K, при якій спостерігаються максимальні значення парціальних тисків хлоридів насичуючих елементів. Зниження температури процесу супроводжується зменшенням парціальних тисків хлоридів, що небажано, а перевищення її – практично не впливає на парціальні тиски хлоридів.

На основі аналізу протікаючих хімічних реакцій, що мають місце при титаноалітуванні в середовищі хлору сталі з шарами  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , встановлена температурна область існування карбідів хрому  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  - 1100-1200К. Зростання температури вище за вказане призводить до деградації карбідів хрому. Таким чином, виникає можливість використання шарів на основі карбідів хрому  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  в якості бар'єрних при титаноалітуванні та хромоалітуванні.

**У четвертому розділі** представлені результати досліджень фазового, хімічного складів, структури покриттів нового покоління, до складу яких входять бар'єрні шари на основі карбідів хрому  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , нітриди  $\text{TiN}$  та оксид алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . У роботі було досліджено такі покриття з бар'єрними шарами на інструментальних сталях У8А, 9ХС, твердому сплаві ВК8, титановому сплаві ВТ6: титаноалітовані покриття на сталях У8А, 9ХС, сплаві ВК8 з попередньо нанесеним шаром  $\text{TiN}$ , або азотованих (табл.1); титаноалітовані, хромоалітовані покриття на сталі У8А з попередньо нанесеними шарами  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (табл.2); хромотитаноалітовані покриття на сталі У8А з попередньо нанесеним шаром  $\text{TiN}$  (табл.2); хромоалітовані покриття на титановому сплаві ВТ6. Визначено вплив бар'єрних шарів на фазовий та хімічний склад отриманих покриттів.

Загальною ознакою багатошарових покриттів на сталях У8А, 9ХС, отриманих поєднанням методів азотування, фізичного осадження з газової фази з наступним титаноалітуванням, є наявність в отриманих таким чином покриттях шару сполук на зовнішній стороні дифузійної зони  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$ ,  $\text{TiC}$  та відсутність шару  $\text{Fe}_\alpha(\text{Al})$  (табл. 1, покр.№6,7,8, рис.4).

Формування карбиду титану  $\text{TiC}$  в даних покриттях відбувається за рахунок дифузії вуглецю з основи і його взаємодії на поверхні з титаном. Товщина шарів  $\text{TiC}$  в покриттях з шаром  $\text{TiN}$  (табл.1, покр.№6,7,8) менша за товщину шару  $\text{TiC}$  у відомих титаноалітованих покриттях (табл.1, покр.№1-2) для відповідних сплавів. Це зумовлено наявністю в багатокомпонентних покриттях (табл.1, покр.№6,7,8) проміжної зони з бар'єрними функціями- $\text{TiN}$ . Шар  $\text{TiN}$  у покриттях, отриманих титаноалітуванням азотованої сталі У8А (табл. 1, покр.№8) починає утворюватись на початкових етапах титаноалітування і його бар'єрні властивості зростають із збільшенням товщини. Це зумовлює дещо більшу товщину шару  $\text{TiC}$  в порівнянні з товщиною шару  $\text{TiC}$  в покриттях, отриманих титаноалітуванням сталі У8А з шаром  $\text{TiN}$  (табл. 1, покр.№7).

Хімічний склад титаноалітованих покриттів з шаром  $\text{TiN}$  відрізняються від титаноалітованих(рис.3). На сталях У8А, 9ХС відсутній шар  $\text{Fe}_\alpha(\text{Al})$ . У покриттях з  $\text{TiN}$  на сталі концентрація заліза в поверхневих зонах майже в два рази, нижча ніж у титаноалітованих, алюмінію - приблизно однакова. Особливістю розподілу елементів у титаноалітованих покриттях з шаром  $\text{TiN}$  на сталях У8А, 9ХС є присутність в зовнішньому шарі  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$  певної кількості азоту. Джерелом азоту можуть бути як залишки азоту в сталях після титаноалітування (табл.1, покр.№8) так і азот нітриду титану (табл.1, покр.№6,7), який дифундує до поверхні і розчиняється в шарі  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$ .

Таблиця 1 - Фазовий склад і деякі властивості покриттів на сталях У8А, 9ХС та твердому сплаві ВК8

№ пок	Марка сплаву	Вид обробки, температура, °С; час насичення, год	Фазовий склад	Період гратки, нм	Товщина покриття, мкм	Мікротвердість, ГПа
1	Сталь 9ХС	Титаноалітування, 1050, 4	Fe <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O TiC Feα(Al).	a:1,1293 a:0,4326 a:0,2889	20,0 12,0 70,0	6,8-8,0 35,0 2,8-1,5
2	Сталь У8А	Титаноалітування, 1050, 4	Fe <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O TiC Feα(Al)	a:1,1309 a:0,4330 a:0,2931	8,0 15,0-15,5 35,0	8,0 34,5 2,9-2,0
3	ВК8	Титаноалітування, 1050, 4	AlCoTi <sub>2</sub> TiC Зона з підвищеним вмістом кисню, алюмінію: WC, Co(Al), Me <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Зона з підвищеним вмістом алюмінію WC, Co(Al), Co <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C.	a:0,2952 a:0,4333 - -	8,5 7,0 21,0 10,0-20,0	10,5 29,5 12,5 14,0
4	Сталь У8А	TiN, фізичне осадження;	TiN	a:0,4245	4,5-5,0	19,8
5	Сталь У8А	Азотування 540; 20;	Fe <sub>2</sub> N Fe <sub>4</sub> N	a:0,4799 c:0,4419 a:0,3796	11,0 6,5	5,7 7,4
6	Сталь 9ХС	Титаноалітування, сталь з шаром TiN; TiN, фізичне осадження; титаноалітування 1050; 4.	Fe <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O TiC TiN Feα	a:1,1294 a:0,4329 a:0,4257 a:0,2870	22,0 8,0 5,5 -	9,5 35,6 23,4
7	Сталь У8А	Титаноалітування, сталь з шаром TiN; TiN, фізичне осадження; титаноалітування 1050; 4.	Fe <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O TiC TiN	a:1,1293 a:0,4304 a:0,4240	10,0 6,9 5,0	11,0 30,3 22,0
8	Сталь У8А	Азототитаноалітування*; азотування, 540; 20; титаноалітування; 1050; 4;	Fe <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O TiC TiN	a:1,1298 a:0,4329 a:0,4228	11,0 7,0 6,5	14,0 34,2 22,5
9	ВК8	Азототитаноалітування*; азотування, 540; 20; титаноалітування; 1050; 4	AlCoTi <sub>2</sub> TiC TiN	a:0,2982 a:0,4319 a:0,4226	4,0 4,5 4	12,6 29,0 23,6

На поверхні присутній оксид Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : a:0,4757; c: 1,3019 нм.



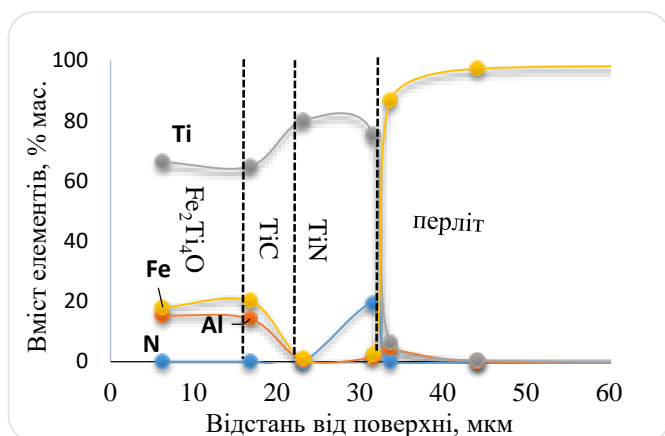


Рис. 3 - Розподіл елементів за товщиною покриття на сталі У8А після азоттитаноалітування: азотування  $T=540\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=36$  год., титаноалітування  $T=1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=4$  год. (табл.1, покр.№8)

титаноалітованих сталей У8А, 9ХС з шаром TiN (табл.1, покр.№6-8) від структури титаноалітованих сталей У8А, 9ХС (табл.1, №1,2). Шар TiN в отриманих зразках має вигляд смуги характерного жовто-золотавого кольору, який з однієї сторони обмежений перлітом сталі, а з другої шаром TiC товщиною 5,0-8,0 мкм та сполукою Fe<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O товщиною 18,0 – 20,5 мкм. Шар Fe<sub>α</sub>(Al) відсутній, що зумовлено гальмуванням дифузії алюмінію в основу шаром TiN.

У покритті, отриманому титаноалітуванням азотованого твердого сплаву ВК8 (табл. 1, покр. №9), як і на сталях У8А, 9ХС в зовнішньому шарі AlCoTi<sub>2</sub> присутня певна кількість азоту. Джерелом азоту можуть бути залишки азоту в кобальті твердих сплавів. Крім того, в покритті зникає зона з підвищеним вмістом алюмінію та кисню під шаром карбіду TiC та нітриду TiN. Весь алюміній сконцентрований в поверхневому шарі покриття AlCoTi<sub>2</sub>. У структурі титаноалітованого сплаву ВК8 з шаром TiN можна відзначити присутність двох зон з характерним міжкристалічним зломом (рис.4(г)). Зовнішній шар відноситься до сполуки AlCoTi<sub>2</sub>, внутрішній складається з шарів TiC, TiN.

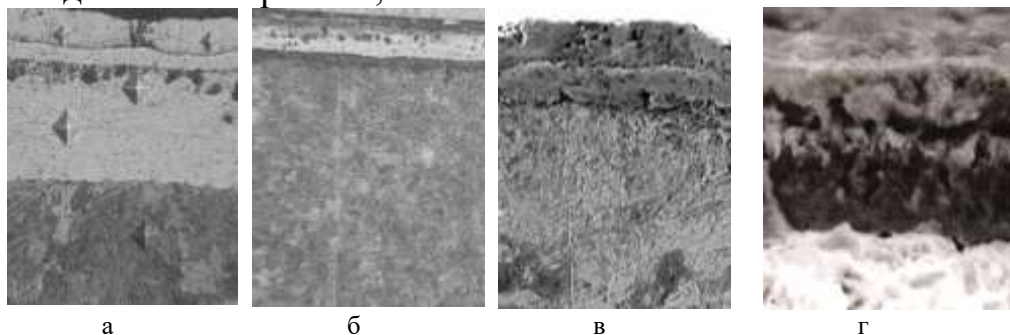


Рис. 4- Мікроструктура титаноалітованих покриттів на сталі 9ХС(а), на сталі 9ХС з шаром TiN(б), на сталі У8А з шаром TiN(в), на азотованому твердому сплаві ВК8 (г): а,б – світловий мікроскоп; х300; в– електронний мікроскоп; х1000, г- растровий мікроскоп х6000

Отже,

встановлено вплив шару TiN на фазовий, хімічний склади, структуру титаноалітованих покриттів на сталях У8А, 9ХС та на твердому сплаві ВК8.

Показано, що шар

TiN при титаноалітуванні повністю гальмує проникнення алюмінію в сталі У8А, 9ХС і запобігає, таким чином, формуванню шару Fe<sub>α</sub>(Al).; алюмінію та кисню в підкладку твердого сплаву ВК8 і запобігає утворенню сполук цих елементів. На сталях утворюються багатошарові покриття TiN, TiC, Fe<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; на твердому сплаві



TiN, TiC, TiAlCo<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При цьому, титан та алюміній зосереджені в поверхневому шарі Fe<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O (на сталях), TiAlCo<sub>2</sub>(на твердому сплаві) над шаром карбіду TiC та нітриду TiN.

Результати досліджень фазового та хімічного складів, товщини, мікроструктури, отриманих в роботі покриттів за участю титану, хрому, алюмінію, азоту та вуглецю зведено в таблицю 2 (покр.№10-13) та на рис. (5).

Таблиця 2 - Фазовий склад та деякі властивості покриттів з вмістом титану, хрому, алюмінію на сталі У8А

№ покриття	Вид обробки, температура, °С; час насичення, год	Фазовий склад	Період гратки, нм	Товщина, Мкм	Мікротвердість, ГПа
10	Хромування, 1050, 4	FeCr	a: 0,881 c: 0,5446	2,0 -3,0	6,5-7,0
		Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	a:1,0688	5,5-6,0	17,5-16,0
		Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	a: 0,7081; b:1,2187; c: 0,4545	7,5	15-13,5
11	Титаноалітування*; сталь з шаром Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ; σ – фаза; хромування; 1050; 3; титаноалітування; 1050; 4	Ti <sub>3</sub> Al	a:0,5650 b:0,5650 c:0,4576	11,0-12,5	5,8-10,0
		Cr <sub>2</sub> Ti	a:0,6948		
		TiC	a: 0,4328	5,5-6,0	30,0-34,0
		Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	a:1,0665	12,0-13,0	22,0
		Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	a: 0,689 b: 1,2421 c: 0,4532		14,0
12	Хромотитаноалітування**, сталь з шаром TiN; TiN, фізичне осадження; титаноалюмохромування 1050; 4.	σ-фаза	-	1,5-2,0	-
		Ti <sub>12</sub> Al <sub>16</sub> Cr <sub>50</sub> Fe <sub>22</sub>	-	5,0-5,5	9,0
		TiAlCr	a : 0,5009 c : 0,8161	-	-
		Ti <sub>31</sub> Al <sub>10</sub> Cr <sub>9</sub> Fe <sub>50</sub>	a : 0,3984	16,0	12,4
		TiC	a : 0,4309	3,5-4,0	30,6
13	Хромоалітування*; сталь з шаром Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ; σ – фаза; хромування; 1050; 4; титаноалітування; 1050; 4	TiN	a : 0,4231	5,0-5,5	20,4
		Cr <sub>2</sub> Al	a:0,3005 b:0,3005 c:0,878	4,0-5,0	10,0-11,5
		Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	a:1,0645	8,0-9,0	20,5-18,0
		Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	a: 0,6896 b: 1,2421 c: 0,4532	5,0-7,0	15,0-13,5

\* - на поверхні встановлено присутність Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,\*\* - на поверхні встановлено присутність фази Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

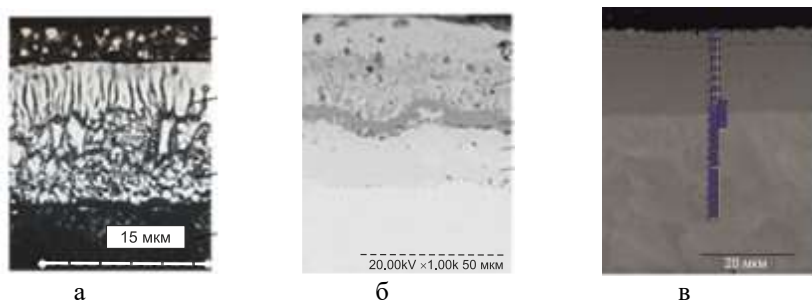


Рис. 5 – Мікроструктура (а) хромованої сталі У8А, (б) – титаноалітованої сталі У8А з шаром  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ; електронний мікроскоп (x1000), (в) - хромоалітованої сталі У8А попередньо хромованої: а-світловий мікроскоп (x1400), б,в-електронний мікроскоп (x1000).

10,9-8,9% мас. алюмінію, 47,0-44,9% мас. титану, 28,7-32,9% мас. хрому, 13,4-13,2% мас. заліза. Безпосередньо під цією фазою розташовується зона, яка має підвищений вміст хрому - 66,0% мас. що згідно з діаграмою стану системи  $\text{Ti-Cr}$ , вірогідно, відповідає фазі  $\text{TiCr}_2$ . Під цим шаром розташована зона, яка відповідає карбіду титану  $\text{TiC}$ , вміст інших елементів в ній різко зменшується. Слід зазначити, що ця зона не містить заліза. До підкладки примикає зона, в якій титан, алюміній майже зникають, а вміст хрому та заліза різко підвищується, що відповідає фазам на основі карбідів хрому  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ .

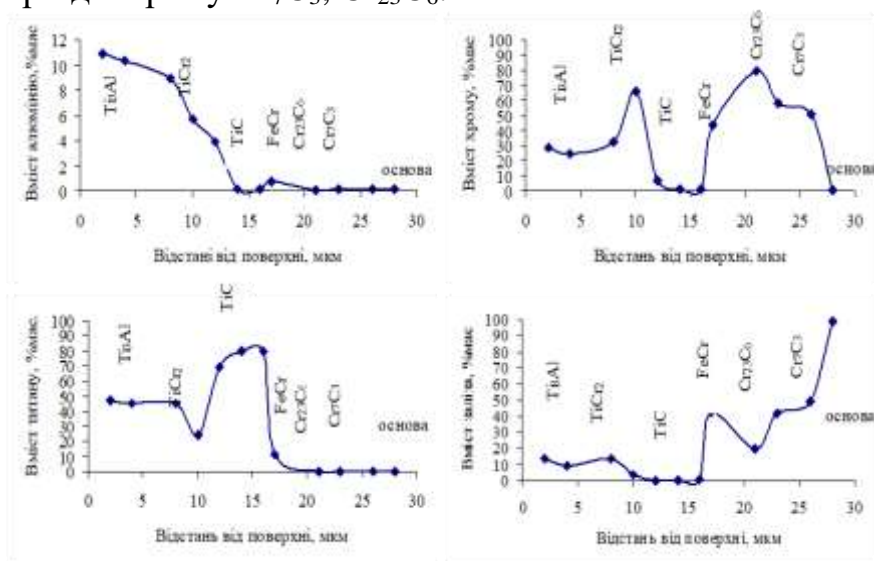


Рис. 6- Розподіл елементів за товщиною покриття на сталі У8А після титаноалітування з шаром  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ : хромування  $T=1050^\circ\text{C}$ ,  $\tau=4$  год., титаноалітування  $T=1050^\circ\text{C}$ ,  $\tau=4$  год. (табл.2, покр.№11).

формує шар карбіду титану  $\text{TiC}$ . Таким чином, змінюючи товщину шару карбідів хрому та умови титаноалітування, можна сприяти утворенню покриттів з різною товщиною, складом та властивостями.

У покритті, отриманому хромотитаноалітуванням сталі У8А з шаром  $\text{TiN}$  (табл. 2, покр.№12), безпосередньо до підкладки примикають шари сполук  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiC}$ , зовні – шари на основі інтерметалідів титану, алюмінію, хрому, заліза. У центрі зони інтерметалідів було ідентифіковано сполуку  $\text{TiAlCr}$  (фаза Лавеса) з параметрами ґратки  $a = 0,3008$ ,  $c = 0,8156$  нм. Зовнішній шар із значним вмістом хрому

У покритті, отриманому титаноалітуванням сталі У8А з шаром  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  відповідно до результатів мікроструктурного, мікро-рентгеноспектрального, рентгенофазового аналізів (табл.2, покр.№11, рис.5(б), 6) на зовнішній стороні покриття, що відповідає фазі  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , розчиняється

Відповідно до результатів досліджень у покритті, отриманому при титаноалітуванні сталі У8А з шаром  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (табл 2, покр.№11), відбувається дисоціація карбіду хрому  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , що підтверджуються зменшенням товщини його шару після ХТО. При дисоціації карбідів хрому звільнений з карбідної фази хром приймає участь в утворенні сполуки  $\text{Cr}_2\text{Ti}$ , а вуглець -

( $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{16}\text{Cr}_{50}\text{Fe}_{22}$ ), вірогідніше за все, відповідає легованій сполуці FeCr ( $\sigma$ -фаза), шар біля сполуки TiC – ( $\text{Ti}_{30}\text{Al}_{13}\text{Cr}_9\text{Fe}_{48}$ ) інтерметаліду FeTi.

У зонах покриття, які примикають до підкладки і складаються з шарів TiN, TiC, концентрація алюмінію і хрому незначна: становить 0,1 – 0,6 % по масі (рис.7) і не відрізняється від хімічного складу подібних зон в покриттях, отриманих титаноалітуванням сталі У8А з шаром TiN. При цьому, концентрація хрому на зовнішній стороні покриття, отриманого хромотитаноалітуванням сталі У8А з шаром TiN, досягає 50,0%мас., алюмінію - 14,0% мас.

На концентраційній кривій розподілу елементів за товщиною покриття хромотитаноалітованої сталі У8А з попередньо нанесеним шаром TiN (рис.7), як в покриттях, отриманих титаноалітуванням з шаром TiN (табл.1, покр.№6,7), можна виявити присутність азоту поза межами шару нітриду TiN. Вірогідно, при ХТО відбувається дисоціація сполуки TiN. Виявлений азот не розчиняється в TiC, шар якого безпосередньо примикає до шару TiN, а дифундує до шару зони  $\text{Ti}_{31}\text{Al}_{10}\text{Cr}_9\text{Fe}_{50}$  (рис.7).

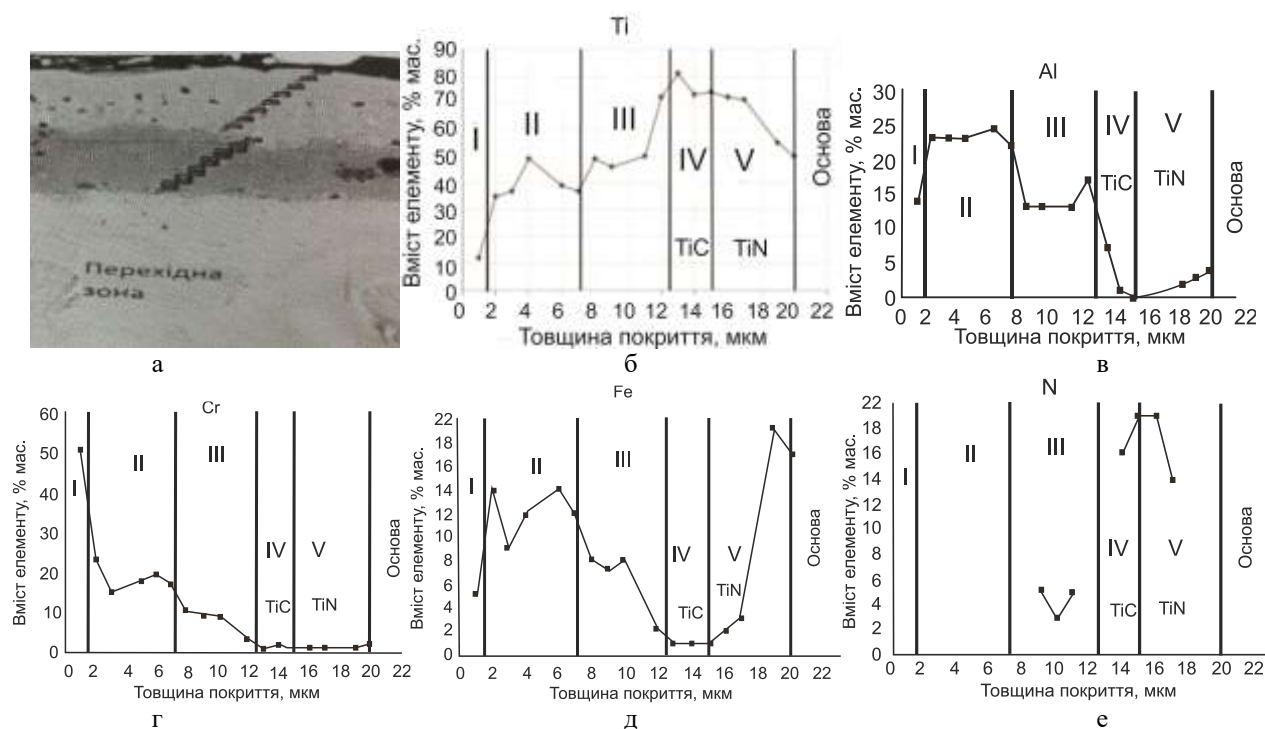


Рис.7 - Мікроструктура (а – електронний мікроскоп) та розподіл елементів за товщиною покриття на сталі У8А з шаром TiN (PVD) після хромотитаноалітування:  $T=1050^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=4$  год; (табл.2, покр.№12) I –  $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{16}\text{Cr}_{50}\text{Fe}_{22}$ ; II – TiAlCr; III –  $\text{Ti}_{31}\text{Al}_{10}\text{Cr}_9\text{Fe}_{50}$  легований азотом; IV – Ti(N,O); TiC; V – TiN.

Відмінність фазового складу та характеру розподілу елементів у покриттях, отриманих титаноалітуванням сталі У8А з шаром  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  та хромотитаноалітуванням з попередньо нанесеним шаром TiN (табл. 2, покр.№11,12) зумовлені фазовим складом поверхні перед ХТО, параметрами ХТО та складом насичуючого середовища. Джерелом заліза для обох покриттів є підкладка, титану, алюмінію – насичуюче середовище; хрому – для першого покриття - карбідохромові покриття; для другого - насичуюче джерело; азоту – в другому покритті – нітрид TiN.

Функції бар'єрного шару в даних покриттях виконують, відповідно, шари карбідів хрому та нітриду титану.

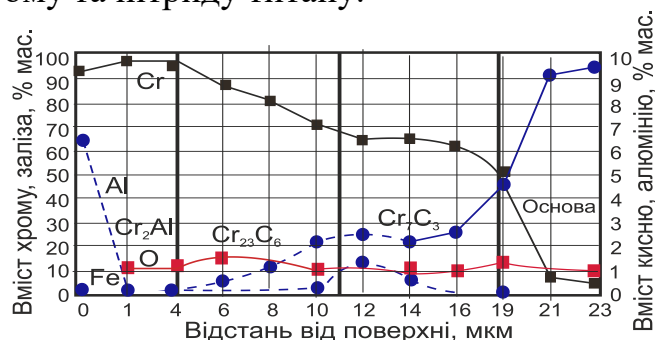


Рис. 8- Розподіл елементів за товщиною покриття на сталі У8А після хромотитаноалітування: хромування  $T=1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=4$  год., хромоалітування  $T=1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=4$  год. (табл.2, покр.№13)

Дана фаза майже не містить заліза, що можна вважати позитивним з точки зору жаростійкості та корозійної стійкості.

Таким чином, отримані при багатокомпонентному титаноалітуванні, хромоалітуванні сталі У8А з шаром карбідів хрому; при хромотитаноалітуванні сталі з шаром TiN, на поверхні формуються багатошарові покриття за участю таких сполук: TiC, TiN,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , інтерметаліди за участю Ti, Al, Cr, Fe. При дифузійній металізації шари карбідів хрому і нітриду титану виконують бар'єрні функції: гальмують дифузію заліза в поверхневі шари покриття; дифузію алюмінію в підкладку, перешкоджаючи, таким чином, утворенню  $\text{Fe}\alpha(\text{Al})$ .



Рис. 9 Мікρο-структура хромоалітованого сплаву ВТ6 (зображення у ТЕМ)

Покриття, отримані хромоалітуванням титанового сплаву ВТ6 (покр.№14, рис.9) складаються з дифузійних шарів на основі нітридів TiN,  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ , товщиною 5,0-6,5 мкм, та інтерметалідів  $\text{Al}_3(\text{Ti},\text{Cr})$ ,  $\text{Al}_2\text{Ti}$ ,  $\text{AlTi}_3$ . Визначено, що в нітриді титану розчиняється до 8,0% мас. алюмінію, 1,0% мас. ванадію. Наявність шару TiN з бар'єрними властивостями на поверхні хромоалітованого сплаву ВТ6 повинно забезпечувати гальмування небажаного дифузійного перерозподілу елементів при експлуатації покриттів. Крім того, сполуки, що входять до складу бар'єрних шарів можуть виконувати окремі захисні функції.

При аналізі механізму формування титаноалітованих,

титаноалюмохромових покриттів на сталі У8А використовували результати теоретичних та експериментальних досліджень процесів багатокомпонентного насичення. Загальною особливістю утворення досліджених в роботі покриттів є те, що сполуки TiC, TiN та інтерметаліди складаються з елементів, екстрагованих з підкладки. Шар TiN на сталі У8А, отриманий методом фізичного осадження, або на азотованій сталі сформований в процесі титаноалітування, виконує бар'єрні функції – заважає дифузійному проникненню алюмінію. Можна вважати, що при температурах ХТО, прийнятих в роботі, утворення зародків карбідної та нітридної фази визначається, в значній мірі, дифузією вуглецю або азоту до адсорбованих атомів титану (рис. 10 (а, б)). Зародки розростаються по поверхні та товщині, стають трьохмірними, зникаються,

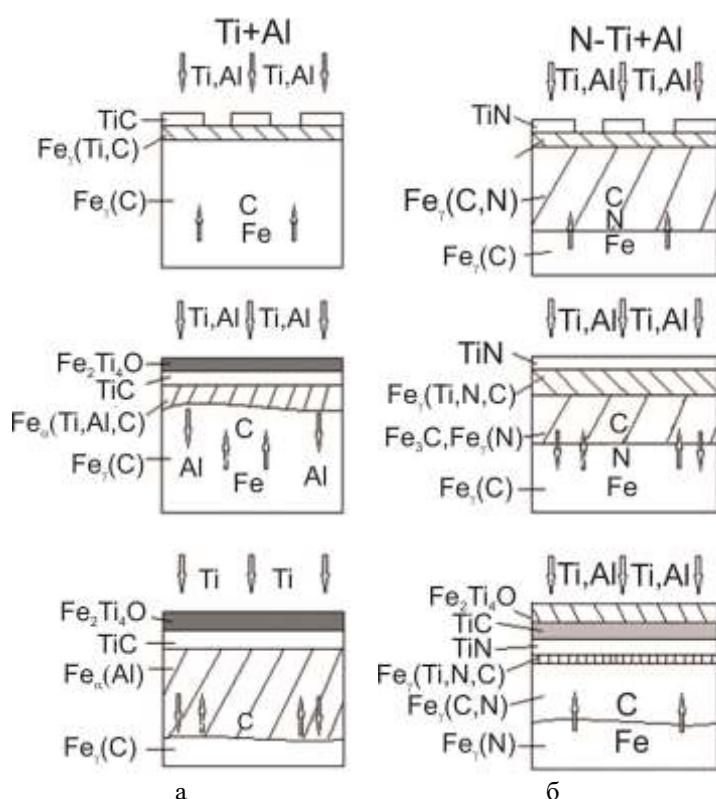


Рис.10- Механізм формування титаноалітованих покриттів на сталі У8А з газової фази при температурі насичення: а-вихідна сталь У8А; б- азотована сталь У8А

утворюють покриття. Швидкість процесу значна, що не дозволяє проникнути алюмінію в підкладку. Формування титаноалітованих, титанохромоалітованих покриттів на сталях та твердих сплавах з бар'єрним шаром  $TiN$ , отриманим методом фізичного осадження, відбувається за рахунок екстракції елементів підкладки до поверхні з утворенням карбідів, інтерметалідів; на азотованих зразках при екстракції елементів до поверхні в першу чергу утворюється шар нітриду титану  $TiN$  з бар'єрними функціями, частково азот присутній в зоні інтерметалідів.

При титаноалітуванні хромованих вуглецевих сталей відбувається часткова деградація шарів карбідів хрому  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_{23}C_6$ , екстракція хрому та вуглецю до поверхні, утворення карбіду титану  $TiC$  та інтерметалідів титану, алюмінію, хрому, заліза. Шари карбідів хрому  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_{23}C_6$  повністю гальмують проникнення в підкладку титану та алюмінію.

Механізм, наведений на рис.10 може бути використаним для покриттів №6-9, (табл.1), 11-13 (табл.2).

Таким чином, отримані в роботі покриття за фазовим, хімічним складами та матеріалом підкладки можна поділити за отриманими властивостями на такі групи: зносостійкі (покр.№6,7,8,9,11,12); жаростійкі (покр.№11,12,13,14); корозійностійкі покриття в середовищах з кисневою та окислювальною деполяризацією(покр.№11,13,14). Бажано, щоб кожна група покриттів мала універсальні властивості.

**У п'ятому розділі** наведені результати досліджень властивостей отриманих покриттів.

Аналіз дюрOMETричних даних показав залежність мікротвердості покриттів від параметрів ХТО та складу вихідних сплавів (табл.1-3). Встановлені сполуки в покриттях з максимальною мікротвердістю, це:  $TiN$  -23,6-16,0 ГПа;  $TiC$ - 29,0-36,0 ГПа,  $Cr_{23}C_6$ - 22,0-18,0ГПа.

Найвищу мікротвердість (з покр.№1-14) мають покриття, отримані титаноалітуванням сталей У8А, 9ХС, твердого сплаву ВК8 з шаром  $TiN$ . Мікротвердість шару  $TiC$  на сталях У8А, 9ХС вища за мікротвердість  $TiC$  на твердому сплаві ВК8. Відмінність мікротвердості карбідів  $TiC$ , отриманих



титаноалітуванням, азототитаноалітуванням, обумовлена різним вмістом вуглецю, а також легуванням покриття відповідно азотом, алюмінієм, азотом та алюмінієм. Мікротвердість шарів на основі TiN на сталях У8А, 9ХС і твердому сплаві ВК8 відрізняються в незначній мірі і становлять 23,6-22,0 ГПа. Більш висока мікротвердість поверхневого азототитаноалітованого шару, у порівнянні з титаноалітованими, зумовлена, скоріш за все, розчинністю в зовнішніх шарах азоту з формуванням сполуки  $\text{Fe}_2(\text{Ti, Al})_4\text{O}_x\text{N}_{1-x}$ .

Для хромоалітованого титанового сплаву ВТ6 (покр.№14) найвища мікротвердість була встановлена для поверхневих шарів на основі TiN та  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  - 16,0- 14,0 ГПа, відповідно. Дещо нижча мікротвердість цих фаз від відомих обумовлена, скоріше за все, їх легуванням алюмінієм та ванадієм. Підвищена мікротвердість зони інтерметалідів зумовлена, з нашої точки зору, можливою присутністю дисперсних включень нітридів, що входять до складу покриття.

Результати досліджень зносостійкості в умовах тертя ковзання без змащування сталі 9ХС з покриттями наведено на рис.11. Аналіз отриманих даних показав, що за прийнятих в роботі швидкостях ковзання (1,2-3,6 м/с) та навантаженні (50Н) найбільш високу зносостійкість показали титаноалітовані покриття на сталі 9ХС з шаром TiN (табл.1, покр.№6). Можна вважати, що висока зносостійкість таких покриттів визначається високою мікротвердістю окремих шарів, бар'єрними властивостями шарів  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та TiN та утворенням оптимальних окисних плівок, що виконують роль твердого мастила. Характерним для встановлених залежностей є зростання інтенсивності зношування при збільшенні швидкості ковзання для одних типів покриттів, а також наявність екстремумів для інших (рис.11).

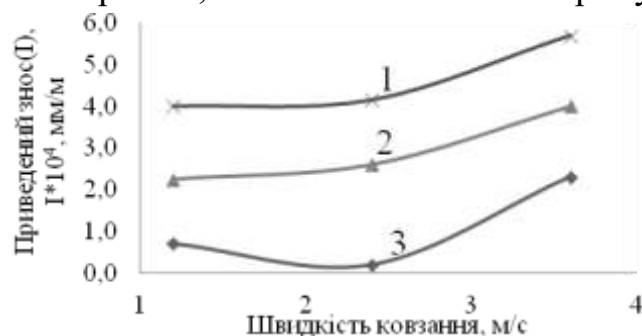


Рис.11 Залежність інтенсивності зношування від швидкості ковзання; навантаження -50 Н, час -120 с; 1- сталь 9ХС (60-62 HRC); 2 – титаноалітування сталі 9ХС; 3 - титаноалітування сталі 9ХС з шаром TiN

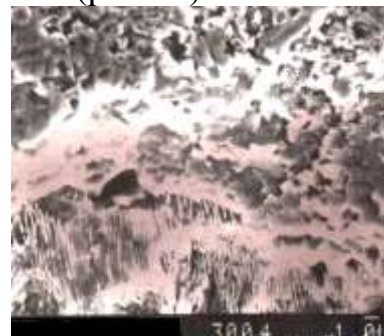


Рис.12 Структура титаноалітованої сталі 9ХС з шаром TiN після випробувань на зносостійкість; навантаження -50Н; швидкість – 1,2 м/с; час-120 с (табл.1, покр.№6)

Досвід експлуатації інструментів з покриттями дозволив виявити екстремальну швидкість, для якої знос буде мінімальний. Відомо, що зношування при швидкостях тертя менших за швидкість мінімального зносу має адгезійний характер, за вищих - окислювальний. Можна вважати, що при швидкості тертя, близької до екстремальної, між покриттям та контр-тілом встановлюється щільний і стабільний за властивостями контакт за участю оксидів титану та алюмінію. Останні виконують при терті роль сухого мастила, відрізняються високою жаростійкістю, бар'єрними властивостями і достатньою мікротвердістю.

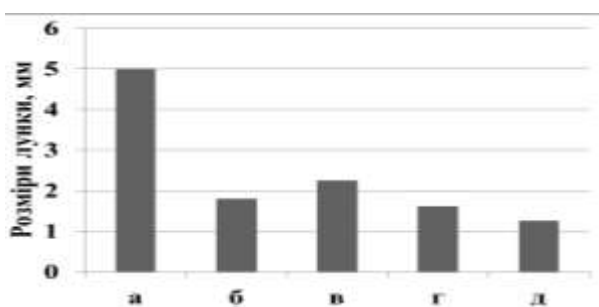


Рис. 13- Зносостійкість сталі У8А з покриттями в умовах тертя ковзання без змащування; а – сталь У8А; HRC 61; б – азотування з наступним титаноалітуванням (табл.1, покр.№5); в – нанесення шару TiN за наступним титаноалітуванням (табл.1, покр.№6); г – хромування з наступним титаноалітуванням (табл.2, покр.№11); д – нанесення шару TiN з наступним хромотитаноалітуванням (табл.2, покр.№12). Швидкість ковзання 5,0 м/с; навантаження 1,5 Н; час випробовування 300с.

краю покриття в лунці зношування.

Встановлено, що зносостійкість титаноалітованих покриттів з шаром  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (табл.2, покр.№11) та хромотитаноалітованих покриттів з шаром TiN (табл.2, покр.№12) на сталі У8А, для яких величину зносу оцінювали за розмірами лунки тертя, виявилась вищою у 1,8 – 4,5 рази за зносостійкість вихідної загартованої сталі У8А (рис. 13). Висока зносостійкість зумовлена будовою, складом та локальними властивостями покриттів, їх високою мікротвердістю та жаростійкістю: наявністю шарів TiC, TiN;  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , інтерметалідів;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Можна вважати, що випробування на зносостійкість за розмірами лунки моделює розвиток процесів тертя в часі на відміну від результатів випробувань з притертою поверхнею. Стан поверхні контакту і поверхні біля лунки наведено на рис. 14. Слід зазначити, що розшарувань, відокремлення окремих часток, появи сітки тріщин при випробуванні покриттів, отриманих титаноалітуванням сталі У8А з шаром  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ;  $\sigma$  – фаза та хромотитаноалітуванням сталі У8А з шаром TiN (табл. 2, покр.№11,12), виявлено не було.

Присутність в покриттях біля підкладки шарів TiC, TiN,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , шару  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на зовнішній стороні сприяє зростанню зносостійкості сталі У8А. Шар оксиду алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , розташований на зовнішній стороні дифузійної зони, поступається

Після випробувань в умовах тертя ковзання без змащування при навантаженні 50Н, швидкості ковзання 1,2 м/с, час-120с. вибрана ділянка з адгезійним руйнуванням (рис.12). Покриття з розмірами 10,0-15,0 мкм було в процесі випробувань зруйновано, відірвано і видалено з зони контакту. Останнє підтверджується характерною перлітною структурою сталі 9ХС в центрі зруйнованої зони.

Зміни геометричних параметрів поверхні інструментів у процесі експлуатації супроводжується в багатьох випадках зменшення радіусу кривизни

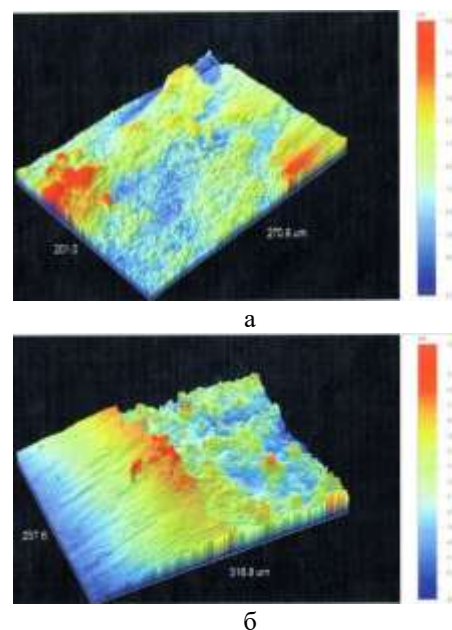


Рис. 14 - Топографія поверхні сухого тертя сталі У8А з титаноалітованими покриттями з шаром  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (табл.2, покр.№11) – а; з хромотитаноалітованими покриттями з шаром TiN (табл.2, покр.№12) – б; умови тертя: навантаження 1,0 Н; швидкість ковзання 5,0 м/с; час випробувань – 300 с.

за мікротвердістю карбіду  $\text{TiC}$ , але суттєво зменшує при терті взаємодію контр-тіла із сталлю У8А, що зменшує сумарний знос пари тертя.

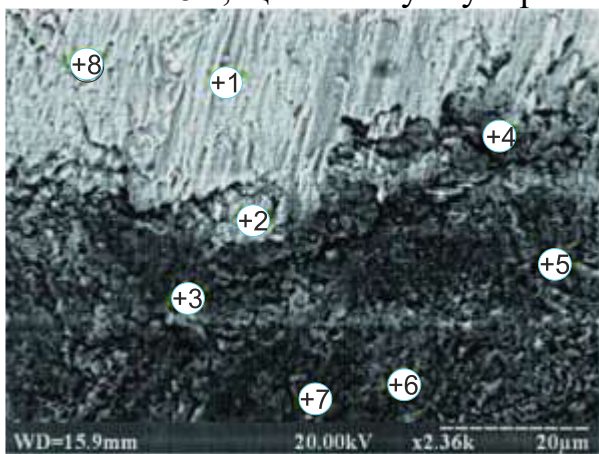


Рис. 15 Мікроструктура зони тертя сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями (покр.№14); навантаження 1,0 Н; швидкість ковзання 5,0 м/с; час випробувань – 100 с; (ТЕМ мікроскоп).

У роботі була досліджена зносостійкість сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями (покр.№14) в умовах тертя ковзання без змащування. Аналіз отриманих з топографії поверхні зносу даних показав (рис.15), що на поверхні в сформованій лунці зносу спостерігаються окремі борозни абразивного мікрорізання, розташовані в напрямку тертя. В якості абразиву виступають зруйновані і відокремлені від покриття частки нітриду титану та оксидів  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Останній оксид, цілком вірогідно, міг утворитися на поверхні під час ХТО. Два

інших оксиди,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - сформувались під час тертя.

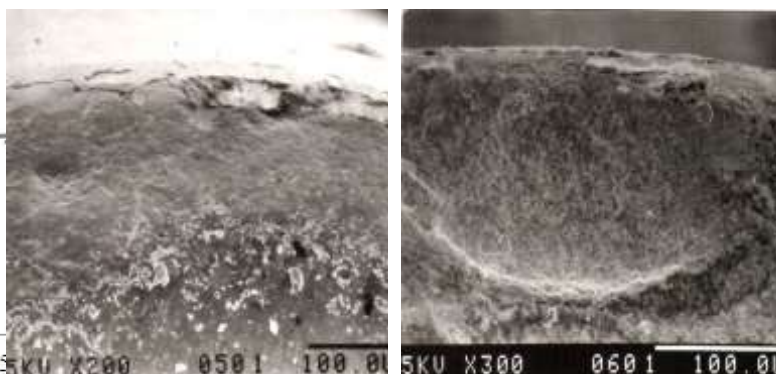
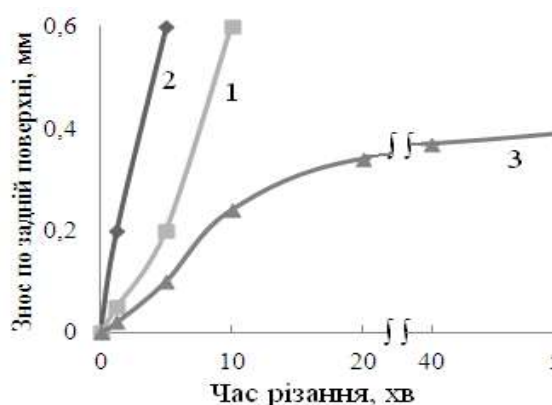
Зносостійкість в умовах тертя ковзання без змащування сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями (покр.№14) виявилась вищою у 2,0 – 3,5 рази за зносостійкість вихідного сплаву ВТ6 (HRC 3,6). Висока зносостійкість зумовлена будовою та властивостями покриттів: високою мікротвердістю, наявністю шарів  $\text{TiN}$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ ; інтерметалідів;  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$

У роботі проведено стійкісні випробування багатогранних непереточуваних твердосплавних пластин (БНТП) з запропонованими покриттями (рис. 16). Різальної властивості БНТП із сплаву ВК8 визначали за розмірами лунки на задній поверхні. Збільшення стійкості розраховували за відношенням періоду стійкості БНТП з покриттям до періоду стійкості без покриття.

Показано, що стійкість БНТП із сплаву ВК8 з азототитаноалітованими покриттями (табл.1, покр.№9) вища за стійкість вихідних у 8,3 рази. При цьому стійкість титаноалітованих зразків (табл.1, покр.№3) виявилось нижчою за стійкість вихідних, що пояснюється домінуванням процесів захоплення титану та алюмінію над процесами сталого зносу.

Аналіз топографії поверхні контактних площин на різних етапах експлуатації БНТП із сплаву ВК8 показав таке (рис. 17). За перші 2,5 хв. різання лунка зносу на задній поверхні ще не сформувалась. Поблизу різальної кромки можна виявити сліди локального руйнування підкладки і покриття. Рельєф поверхні, отриманої через 15,0 хв. різання інший: лунка розмірами 0,2мм добре виражена; з напливом. Вважають, що подібна структура стабілізує швидкість руйнування покриття на даному етапі, подовжує цей етап і сприяє збереженню зносостійкості. Крім того, наявність в покритті бар'єрних шарів  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiN}$  буде зменшувати дифузійний перерозподіл елементів підкладки, покриття та оброблюваного сплаву в зоні контакту, що, в кінцевому стані, стабілізує знос пари тертя на мінімальному значенні.





а

б

Рис.16 Кінетика зносу багатогранної непереточуваної твердосплавної пластини без покриття (1), з титаноалітуваним покриттям (2), з азоттитаноалітуваним покриттям на сплаві ВК8 (3), точіння сталі 40Х13;  $v=2,5$  м/с;  $s=0,434$  мм/об,  $t=1,0$  мм

Рис.17 Структура контактної площадки азоттитаноалітованої багатогранної непереточуваної твердосплавної пластини із сплаву ВК8 отримана при різанні сталі 40Х13;  $v=2,5$  м/с;  $s=0,434$  мм/об,  $t=1,0$  мм; час різання 2,5 хв (а), 15 хв (б)

Таким чином, висока зносостійкість досліджених у дисертаційній роботі покриттів зумовлена складом, будовою, високою мікротвердістю та гальмуванням небажаних дифузійних процесів: наявністю шарів  $TiC$ ,  $TiN$ ;  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_{23}C_6$ , інтерметалідів;  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ .

Результати проведених при температурі  $800^{\circ}C$  впродовж 100 годин випробувань підтвердили високу жаростійкість отриманих у роботі покриттів (рис. 18).

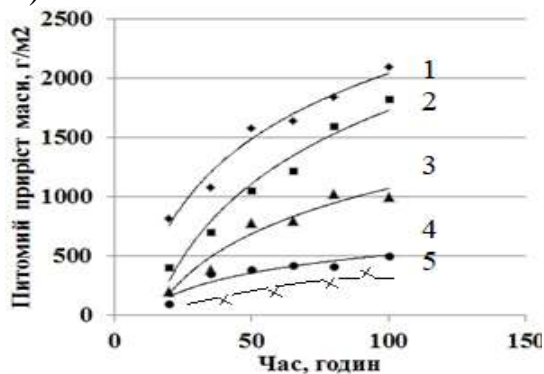


Рис. 18 - Кінетичні криві окислення сталі У8А з покриттями, температура  $800^{\circ}C$ , час 100 годин: 1- азотування з наступним титаноалітуванням, 2-  $TiN$  з наступним титаноалітуванням, 3- хромування з наступним титаноалітуванням, 4 -  $TiN$  з наступним хромотитаноалітуванням, 5- хромування з наступним хромотитаноалітуванням

Найбільш високу жаростійкість серед досліджених в роботі зразків (рис.18), проявили покриття, отримані хромоалітуванням сталі У8А з шаром карбідів хрому (покр.№13, табл.2). Мікроаналіз складу поверхні після випробувань показав, що в процесі окислення формується щільна оксидна плівка темно-сірого, майже чорного кольору; сколи та відшарування відсутні. Перевага покриттів, що містять хром, вочевидь, зумовлена формуванням при окисленні якісної захисної плівки  $(Al, Cr)_2O_3$ . На поверхні титаноалітованих покриттів за

тих же умов окислення формується менш щільна, пухка плівка оксидів  $TiO_2$  та  $Al_2O_3$  з незадовільними захисними властивостями.

Після витримки на повітрі протягом 24 годин при температурі  $800^{\circ}C$  на поверхні зразків сталі У8А з покриттями №13(табл.2) утворюється шар окалини з підвищеним вмістом хрому та алюмінію (рис.19(а,в)). Звертає увагу дифузія алюмінію до поверхні покриття, що, напевно, пов'язано з його більшою

термодинамічною активністю, ніж у хрому при взаємодії з киснем. Під окалиною фазовий склад покриття майже не змінився. Дифузія кисню та легуючих елементів покриття в підкладку практично повністю заблокована бар'єрним шаром на основі карбідів  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Замість фази  $\text{Cr}_2\text{Al}$ , після випробування на жаростійкість, на поверхні, відповідно до даних рентгеноструктурного аналізу, формується суцільний шар на основі оксидів хрому  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  та алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , який саме забезпечує підвищення жаростійкості покриттів. Сполуки мають гексагональну ґратку з параметрами  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (a : 0,4959, c : 1,3572),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a : 0,4745, c : 1,2998). Вміст кисню в зоні зовнішнього окислення досягає 34% мас. (рис.19(в)). Стабільно існуючі в структурі покриття після окислення шари карбідів хрому  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , виконують роль бар'єрів, перешкоджаючи не тільки проникненню кисню, азоту з повітря та елементів покриття в підкладку, а і елементів підкладки в покриття. Товщина шару окалини на основі оксидів хрому та алюмінію складає 10,0-12,0 мкм, карбідів хрому - 14,0-16,0 мкм.

Збільшення часу окислення призводить до появи зони внутрішнього окислення, що утворилася на межі поділу карбід хрому – підкладка (рис. 19(б)). Мікроструктурно зона внутрішнього окислення складається з окремих темних включень фази на основі оксидів хрому  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , витягнутих у напрямку дифузії. Шар окалини при цьому розтріскується і починає відшаровуватись.

За тих же умов окислення в покриттях №11 (табл.2) зона окислення обмежена шаром карбіду титану  $\text{TiC}$  (рис.20). При окисленні протягом 24 годин у зовнішньому шарі на основі інтерметалідів  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Ti}$ , спостерігаються окремі включення з підвищеним вмістом кисню (до 32%мас.). Мікротвердість карбідних складових після випробування на жаростійкість практично не змінилася. Слід відзначити досить високий рівень

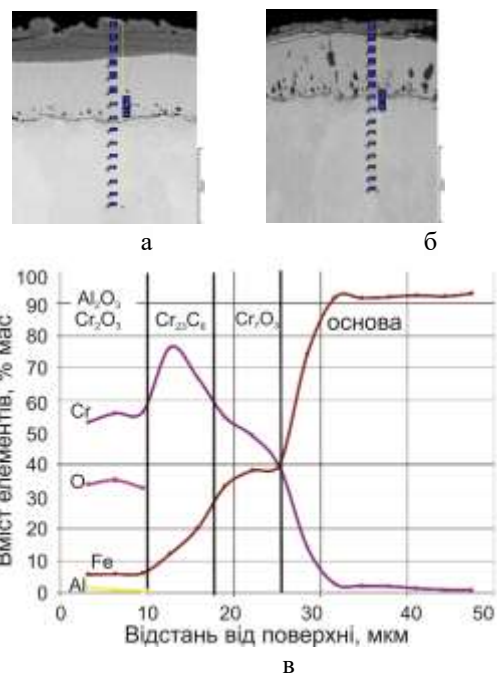


Рис. 19 – Мікроструктура сталі У8А з покриттям №13 (табл.2), після окислення при температурі 800°C впродовж 24 годин(а) та 100 годин (б) та розподіл хімічних елементів по перерізу зразків після окислення при температурі 800°C впродовж 24 годин(в)

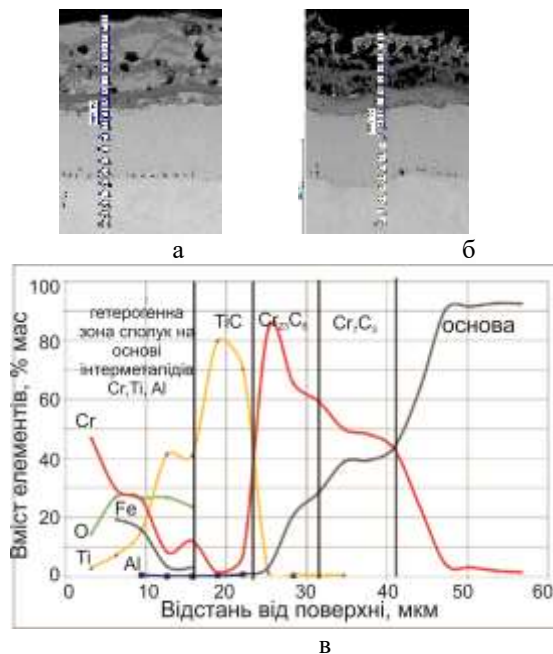


Рис.20 – Мікроструктура сталі У8А з покриттям №11 (табл.2), після окислення при температурі 800°C впродовж 24 годин(а) та 100 годин (б) та розподіл хімічних елементів по перерізу зразків після окислення при температурі 800°C впродовж 24 годин(в).

мікротвердості зони окислення, який становить 6,5 – 7,8 ГПа на зовнішній стороні зони і 5,5 – 6,0 ГПа – на внутрішній.

Збільшення часу окислення до 100 годин призводить до інтенсивного окислення гетерогенної зони покриття. Відповідно до даних мікрорентгеноспектрального аналізу атоми кисню повітря гальмуються і не проникають крізь шари карбїду титану та карбїдів хрому, які виконують бар'єрні функції. Захисні функції зовнішніх зон покриття будуть на перших етапах окислення обумовлені присутністю алюмінію, а після 100 годин експлуатації – присутністю хрому, концентрація якого, відповідно до отриманих даних, досягає 50 % мас. (рис.20(в)). Більш низька жаростійкість отриманих покриттів №13 (табл.2) у порівнянні з покр.№11(табл.2), за тих же умов окислення, обумовлена формуванням на поверхні покриттів, окрім плівок на основі оксидів хрому та алюмінію, нещільних, пухких плівок оксидів титану  $TiO_2$  з незадовільними захисними властивостями.

Таким чином, висока жаростійкість досліджених покриттів визначається їх фазовим та хімічним складом. При окисленні покриттів, що містять хром та алюміній, на поверхні формуються якісні захисні плівки на основі  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ . Наявність титану призводить до формування, за тих же умов окислення, менш щільної, пухкої плівки оксиду  $TiO_2$ . Композиція шарів  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_{23}C_6$  при випробуванні на жаростійкість виконує роль бар'єра, що перешкоджає відтоку атомів алюмінію та хрому покриття, кисню та азоту в основу, а також елементів підкладки, до поверхні. Можна вважати, що бар'єрна отримана композиція сприяє підвищенню жаростійкості покриттів.

У результаті проведених корозійних, електрохімічних, мікрорентгеноспектральних досліджень встановлено, що опір корозії та захисні властивості отриманих покриттів у промислово поширених агресивних середовищах залежать від низки факторів: природи корозійного середовища, часу випробувань, складу та структури отриманих покриттів (табл.3).

Так, швидкість корозії сталі У8А, визначена масометричним методом, збільшується при переході від розчину соди, технічної води та 10% розчинів слабо дисоційованих кислот: адипінової ( $K_d(1) = 3,7 \cdot 10^{-5}$  та оцтової ( $K_d = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ), до більш сильних кислот : мурашиної ( $K_d = 2,14 \cdot 10^{-4}$ ), молочної ( $K_d = 1,37 \cdot 10^{-4}$ ) і, особливо, щавлевої ( $K_d = 3,8 \cdot 10^{-4}$ ); 20% розчину лимонної ( $K_d = 1,4 \cdot 10^{-4}$ ) та 15% розчину нітратної кислоти. Приблизно в такому же напрямку, за деякими винятками, змінюється швидкість корозії титаноалітованої сталі У8А з бар'єрним шаром карбїдів хрому (покр.№13), яка збільшується при переході від технічної води, 10 % розчину соди, та слабо дисоційованих кислот (10% розчинів адипінової та оцтової) до більш сильно дисоційованих (мурашиної, щавлевої). Аналогічні закономірності спостерігаються при дослідженні впливу агресивного середовища на швидкість корозії інших досліджуваних покриттів (покр.№11, №12), що, як встановлено, зростає при переході від 10% розчинів адипінової та оцтової кислот до 15% розчину нітратної кислоти.

У більшості розчинів характер залежностей швидкості корозії покриттів від часу досліджень приблизно однаковий і майже такий самий як і у необроблюваній сталі.

На першому етапі корозійних випробувань для сталі і покриттів спостерігається збільшення швидкості корозії з тривалістю досліджень, що, як відомо, пов'язано з розвитком поверхні кородуючого металу. Але при більш тривалих випробуваннях (до 100 год) швидкість корозії сталі і покриттів у розчинах кислот зменшується і протягом 400 год набуває постійного значення, це обумовлено утворенням на поверхні зразків важко розчинних продуктів корозії.

Таблиця 3. Захисні властивості титаноалітованих дифузійних покриттів на сталі У8А з шаром  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (табл.2, покр.№11) (температура 25°C).

Агресивне середовище / час випробувань, годин	Показники			
	$K_m^C$ , г/м <sup>2</sup> год	$K_m^П$ , г/м <sup>2</sup> год	$\gamma$	Z, %
15% водний розчин нітратної кислоти $\text{HNO}_3$ /24	3057	0,386	7909	99.98
10% водний розчин оцтової кислоти $\text{CH}_3\text{COOH}$ /192	0,661	0,115	5,14	80.54
1,5% водний розчин адипінової кислоти $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ /336	0,538	0,0566	9,02	88.91
$\text{H}_2\text{O}$ тех./48	0,073	0,018	4,16	76
10% водний розчин соди $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /48	0,007	0,030	0,24	Стимулює корозію
10%водний розчин щавлевої кислоти $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ /48	1,607	0,335	4,78	79,1
10%водний розчин молочної кислоти $\text{CH}_3\text{CHSOOH}$ /48	0,494	0,439	1,13	11,18
20%водний розчин лимонної кислоти $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ /48	2,252	0,903	2,49	59,87
10%водний розчин мурашиної кислоти $\text{НСOOH}$ /48	3,643	0,341	10,66	90,62

де  $K_m$  і  $K_m'$  відповідні масометричні показники швидкості корозії сталі без покриття та з покриттям, г/м<sup>2</sup>год;

$\gamma = K_m / K_m'$  - коефіцієнт гальмування корозії сталі покриттям,  $Z = (1 - 1/\gamma) \cdot 100\%$  - ступень захисту від корозії

Схожий характер впливу природи агресивного середовища та часу випробувань на корозійну стійкість сталі У8А і сталі з покриттями вказує на домінуючу роль при протіканні корозії реакції розчинення заліза, іони якого можуть переходити в розчин як із дифузійних шарів (які містять до 13,4%мас. Fe), так і з оброблювальної сталі, крізь дефекти та пори покриттів.

Деякі порушення в розташуванні кислот за їх агресивністю відносно до сталі і покриттів обумовлені наявністю в їх поверхневих шарах інтерметалідів за участю алюмінію, який є більш активним, ніж залізо, але виявляє більшу схильність до

пасивації. Амфотерні властивості алюмінію і можливість утворення його легко розчинних алюмінатів обумовлюють меншу, ніж у сталі, корозійну стійкість отриманих покриттів у розчині соди. Але більша схильність алюмінію, ніж заліза, до пасивації забезпечує більшу корозійну стійкість покриттів у розчинах нітратної та органічних кислот. Отримані покриття підвищують у 4-5 разів корозійну стійкість сталі У8А у технічній воді, у 1,3-10,6 разів - у розчинах органічних кислот, у 7909 разів - у 15% розчині нітратної кислоти. Але у 2-5 разів збільшують швидкість її корозії у розчині соди. При цьому покриття №13 забезпечує більш високу захисну дію, ніж покриття №11,12.

У розчинах соди та технічній воді корозія сталі і сталі із покриттям протікає з кисневою деполяризацією, у розчинах органічних сполук – із змішаною воднево-кисневою (частка водневої деполяризації збільшується при переході від слабких до сильних кислот), в 15% розчині нітратної кислоти – із змішаною воднево-кисневою деполяризацією. На катодних поляризаційних кривих, знятих на сталі і сталі із покриттями (рис. 21,22) в розчинах органічних кислот, поблизу їх  $E_c$  – потенціалів спостерігаються ділянки граничного струму відновлення кисню та відповідних оксидів металів з подальшим переходом в область лінійних тафелевих залежностей виділення водню. Анодне розчинення сталі і сталі з покриттями поблизу їх  $E_c$  – потенціалів протікає в активній області, але при більш високих поляризаціях спостерігається перехід покриттів в область стійкого пасивного стану. Для більшості органічних кислот пасивність покриттів проявляється в широкому діапазоні потенціалів, але для деяких з них при  $E > 1,2\text{В}$  спостерігається область транспасивації.

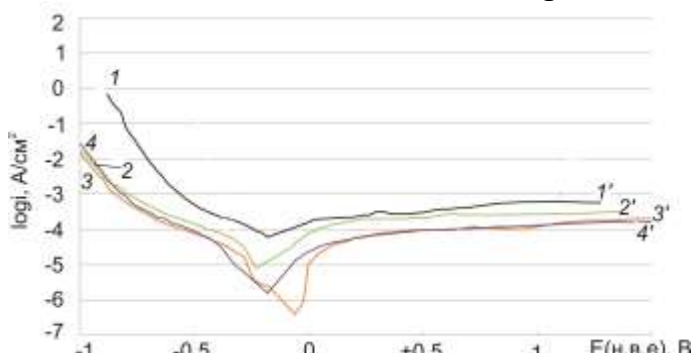


Рис. 21 - Поляризаційні криві зняті на сталі У8А з покр. №11 в розчинах кислот: 1, 1' - 10 % щавлева кислота; 2, 2' - 20 % лимонна кислота; 3, 3' - 10 % молочна кислота; 4, 4' - 10% мурашина кислота.

Нанесення покриттів призводить до підвищення електродної поляризації парціальних катодних та анодних реакцій корозії сталі і зміщення її  $E_c$ -потенціалу у більш позитивному напрямку. Це свідчить про переважне гальмування анодної реакції процесів корозії. У розчинах адипінової та нітратної кислот досліджувані покриття (рис.21,22) суттєво не впливають на катодні реакції, однак значно зменшують швидкість

анодного процесу, зміщуючи  $E_c$ - потенціал сталі у позитивному напрямку з - 0,1В до 0,2В (н.в.е). Останнє призводить до зміни характеру деполяризації корозійних процесів з воднево-кисневої до кисневої – у розчині адипінової кислоти та з воднево-окислювальної до окислювально-кисневої – у 15% розчині нітратної кислоти, оскільки катодне виділення водню за цих потенціалів стає неможливим.



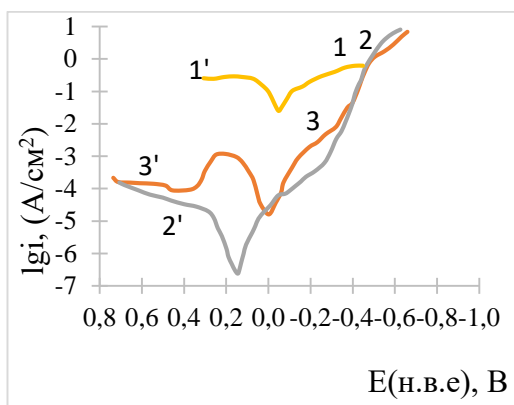


Рис.22 –Поляризаційні криві для досліджуваних зразків у 15% водному розчині  $\text{HNO}_3$ : 1,1' – вихідна сталь У8А, 2,2' – покр. №11, 3,3' – покр. №13

лимонної. Однак сталь У8А виявляє найбільшу схильність до пасивації в розчинах молочної та щавлевої кислоти, а покриття- в розчинах молочної, мурашиної та адипінової кислот. Це обумовлено, насамперед, наявністю в поверхневих шарах покриттів алюмінію, який виявляє більш високу корозійну стійкість та схильність до пасивації у цих розчинах.

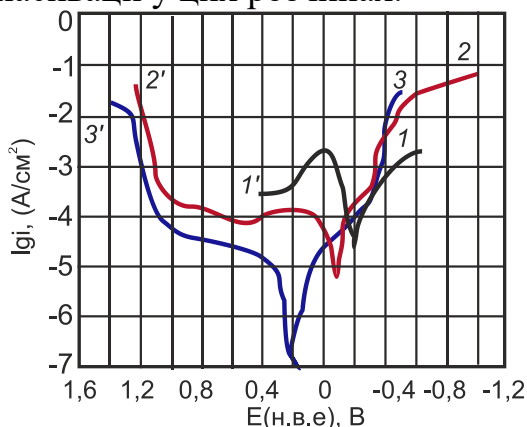


Рис.23 –Поляризаційні криві для досліджуваних зразків у 1,5% розчині  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ : 1, 1' – сталь У8А; 2, 2' – покр. №11; 3, 3' – покр. №13

Отже, корозійне руйнування в розчині адипінової кислоти обумовлено, насамперед, анодним розчиненням заліза та хрому, а захисна дія покриття - наявністю в поверхневих шарах інтерметалідів за участю алюмінію, схильного до пасивації, та хімічно стійкого карбиду титану.

Таким чином, механізм захисної дії отриманих покриттів різний і залежить від природи агресивного середовища та часу корозійних випробувань. На першому етапі корозійних досліджень захисна дія покриттів обумовлена наявністю в їх поверхневих шарах інтерметалідів алюмінію, впливом його (за рахунок високої перенапруги) на катодну реакцію виділення водню в розчинах більш сильних органічних кислот (щавлевої, мурашиної), гальмуванням процесів дифузії та відновлення молекулярного кисню (за рахунок утворення оксидних плівок) у воді та

Струмові показники корозії досліджуваних покриттів, визначені за даними поляризаційних вимірювань, як і у необроблюваній сталі У8А збільшуються від адипінової, молочної, мурашиної та оцтової кислот до щавлевої та лимонної. У цьому ж напрямку збільшується швидкість процесу катодного виділення водню, визначеного поблизу  $E_c$ - потенціалу, що корелює з константами дисоціації кислот. Швидкість анодного розчинення сталі і сталі з покриттями (покр.№13, 11) в активній області також збільшується при переході від молочної, мурашиної та оцтової кислот до щавлевої та

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу зразків з покр.№13 (рис.24) після їх корозійних випробувань показують, що в розчині адипінової кислоти відбувається корозійне руйнування лише поверхневого шару покриття і протікає селективне розчинення його елементів: майже повне розчинення заліза ( з 13,4 до 0,82%мас.), зменшення з 28,74 мас% до 3,6 мас% хрому, та збільшення масового вмісту алюмінію (з 10,9 до 16,33 мас%) та титану (47,2 до 79,14 мас%).

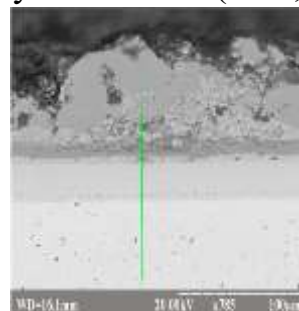


Рис.24 – Мікроструктура сталі У8А з покр.№11 після корозії в адипіновій кислоті

в розчинах слабо дисоційованих кислот (оцтової, адипінової), схильністю алюмінію до пасивації. Але після розчинення верхнього шару механізм гальмування корозії сталі змінюється і захисна дія покриттів пояснюється високою хімічною стійкістю в досліджуваних розчинах карбідів титану або хрому. Наявність в покриттях бар'єрних шарів карбідів хрому та титану призводить до зменшення в їх складі заліза, що забезпечує високу захисну дію отриманих покриттів у досліджуваних агресивних середовищах. Більш висока захисна дія покриття №11, ніж покриттів 12,13 в 5% розчині нітратної кислоти обумовлено значним вмістом у поверхневих шарах (до 95%мас.) хрому, схильного до пасивації.

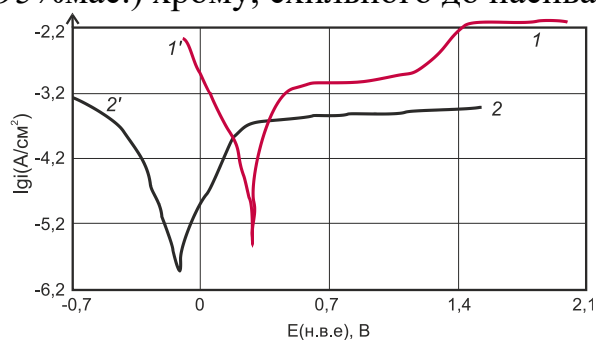


Рис. 25- Поляризаційні криві, зняті в 3% розчині перекису водню для сплаву ВТ6 (1,1') та сплаву ВТ6 з хромоалітованим покриттям (покр.№14) (2,2')

Вплив отриманих хромоалітованих покриттів (покр.№14) на швидкість катодного та анодного розчинення сплаву ВТ6 найбільш відчутний в 3% розчині перекису водню (рис.25).

Найбільшу захисну дію хромоалітовані покриття проявляють у 1,5 розчині адипінової кислоти ( $\gamma=13,75$ ) та 3% розчині перекису водню ( $\gamma=9,5$ ). Нанесення покриття даного типу призводить до підвищення поляризації катодної парціальної реакції, зсуву  $E_c$  – потенціалу сплаву у більш

негативному напрямку та зменшенню приблизно на 1 порядок струму пасивації титанового сплаву. Значне підвищення поляризації катодного процесу пояснюється наявністю в поверхневих шарах покриття алюмінію. А зменшення струму пасивації обумовлено наявністю як алюмінію, так і хрому, оскільки струм його пасивації приблизно на 0,5 порядку менше за струм пасивації алюмінію у цьому розчині. Така зміна в ході поляризаційних кривих не може бути пов'язана з наявністю алюмінію в покритті, оскільки струм пасивації покриття приблизно на 0,5 порядку менше за струм пасивації алюмінію.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. На основі аналізу результатів теоретичних розрахунків фізико-хімічних умов хіміко-термічної обробки, проведених у даній роботі з використанням програм «Астра» та «HSC Chemistry», вперше показано, що для протікання процесу комплексного насичення сплавів на основі заліза хромом та алюмінієм необхідно підвищений вміст хрому в системах Cr-Al-Fe-Cl, оскільки парціальні тиски хлоридів алюмінію в широкому інтервалі температур та концентрацій хрому та алюмінію на 2-3 вищі порядки за парціальний тиск хлоридів хрому. Парціальні тиски хлоридів алюмінію та титану в системах Ti-Al-Fe-Cl в широкому інтервалі температур та концентрацій титану та алюмінію практично однакові, таким чином, можна вважати вірогідність одночасного насичення титаном та алюмінієм значною.

2. Вперше встановлено температурну область (1100-1200)К стабільного існування карбідів хрому  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_{23}C_6$  при комплексному титаноалітуванні сплавів

на основі заліза, що дає змогу рекомендувати карбіди хрому  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  в якості ефективних бар'єрів, які сприяють дифузійному переміщенню атомів складових компонентів покриттів і, відповідно, стабілізації їх властивостей.

3. Вперше за критерієм зміни парціальних тисків хлоридів при різних температурах ведення процесу встановлено оптимальний діапазон температур (1273-1323K) дифузійного насичення сплавів на основі заліза хромом та алюмінієм, титаном та алюмінієм.

4. Показано, що бар'єрні шари на сталях, титанових та твердих сплавах можуть бути утворенні:

- методом хіміко-термічної обробки – хромування з утворенням шарів карбідів хрому  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  та  $\sigma$ - фази на сталі У8А;
- методом фізичного осадження з газової фази TiN на сталі У8А, 9ХС;
- азотуванням сталі У8А, твердого сплаву ВК8 з наступним титаноалітуванням при якому формування бар'єрного шару TiN відбувається під час титаноалітування;
- формуванням бар'єрного шару TiN на титановому сплаві ВТ6, яке відбувається під час хромоалітування.

5. Показано, що при дифузійному насиченні титаном і алюмінієм, хромом і алюмінієм, хромом, титаном і алюмінієм шари карбідів хрому і нітриду титану виконують такі бар'єрні функції:

- шар TiN при титаноалітуванні, титанохромоалітуванні сталей У8А, 9ХС майже повністю гальмує проникнення алюмінію в підкладку та заліза з підкладки;
- шар TiN при титаноалітуванні твердого сплаву ВК8 майже повністю гальмує проникнення алюмінію та кисню в підкладку, вольфраму, кобальту з підкладки;
- шар  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  при титаноалітуванні, титанохромоалітуванні, хромоалітуванні сталі У8А повністю гальмує проникнення алюмінію та хрому в підкладку.

6. Вперше встановлено, що при титаноалітуванні сталей У8А, 9ХС з бар'єрним шаром TiN утворюються багатошарові покриття на основі TiN, TiC,  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При цьому, титан та алюміній зосереджені на зовнішній стороні покриття в зоні сполуки  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$  над шаром карбіду TiC та нітриду TiN; двошарова композиція за участю карбіду TiC та нітриду TiN гальмує дифузіїю алюмінію в підкладку і запобігає, таким чином, формуванню шару  $\text{Fe}_3(\text{Al})$ ; концентрація заліза в поверхневих зонах майже в два рази нижча, ніж в титаноалітованих, алюмінію - приблизно однакова.

7. Вперше встановлено, що при титаноалітуванні твердого сплаву ВК8 з бар'єрним шаром TiN утворюються багатошарові покриття на основі TiN, TiC,  $\text{TiAlCo}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; при цьому, титан та алюміній зосереджені в поверхневих шарах  $\text{TiAlCo}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  над шаром карбіду TiC та нітриду TiN. У покритті зникає зона з підвищеним вмістом алюмінію та кисню під шаром карбіду TiC та нітриду TiN.

8. Вперше встановлено, що при титаноалітуванні сталі У8А з бар'єрним шаром карбідів хрому утворюються багатошарові покриття на основі  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , TiC,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{Ti}$ , весь алюміній сконцентрований у поверхневих шарах інтерметалідів  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{Ti}$  та оксиду  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



9. Вперше встановлено, що при хромоалітуванні сталі У8А з бар'єрним шаром карбідів хрому утворюються багатошарові покриття на основі  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{AlCr}_2$ ; весь алюміній сконцентрований в поверхневому шарі  $\text{AlCr}_2$ , який майже не містить заліза.

10. Вперше встановлено, що при хромотитаноалітуванні сталі У8А з шаром  $\text{TiN}$  утворюються багатошарові покриття на основі  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{Ti(N,O)}$ ,  $\text{Ti}_{31}\text{Al}_{10}\text{Cr}_9\text{Fe}_{50}$  легований азотом;  $\text{TiAlCr}$ ;  $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{16}\text{Cr}_{50}\text{Fe}_2$

11. Встановлено, що при хромоалітуванні титанового сплаву ВТ6 за умов підвищеного вмісту активатора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  у реакційному просторі утворюються багатошарові покриття на основі  $\text{TiN}$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ ,  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Al}_2\text{Ti}$ ,  $\text{Ti}_\alpha(\text{Al})$ . При цьому бар'єрний шар  $\text{TiN}$  знаходиться на поверхні покриття.

12. Мікроструктурним аналізом встановлено, що характер будови покриттів на різних сплавах має багато спільного, отримані покриття практично безпористі, спостерігаються у вигляді окремих шарів. Шар  $\text{TiN}$  має жовто-золотавий колір, що свідчить про близькість складу до стехіометричного. Шари карбідів титану, хрому, інтерметалідів світло-сірі, відшарувань, сколів в отриманих покриттях після ХТО виявлено не було.

13. Мікротвердість окремих складових покриттів змінюється в широкому інтервалі: від мікротвердості шарів карбиду  $\text{TiC}$  – 30,3 – 35,6 ГПа, нітриду  $\text{TiN}$  – 16,0 – 22,0 ГПа, карбідів  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  – 13,0 – 20,5 ГПа, до мікротвердості інтерметалідів, оксидів – 1,9 – 12,6 ГПа. Найвищу мікротвердість серед них мають покриття, отримані титаноалітуванням сталей У8А, 9ХС та твердого сплаву ВК8 з шаром  $\text{TiN}$ . Відмінність мікротвердості карбідів  $\text{TiC}$  отриманих титаноалітуванням, азототитаноалітуванням, хромотитаноалітуванням обумовлена різним вмістом вуглецю, а також легуванням покриття відповідно азотом, алюмінієм, хромом. Більш висока мікротвердість поверхневого азототитаноалітованого шару в порівнянні з титаноалітованими зумовлена, скоріш за все, розчинністю в зовнішніх шарах азоту з формуванням сполуки  $\text{Fe}_2(\text{Ti, Al})_4\text{O}_x\text{N}_{1-x}$ .

14. Визначено, що зносостійкість в умовах сухого тертя:

- сталі У8А з покриттями, отриманими шляхом: азотування з наступним титаноалітуванням; нанесенням шару  $\text{TiN}$  за наступним титаноалітуванням; хромування з наступним титаноалітуванням; нанесенням шару  $\text{TiN}$  з наступним хромотитаноалітуванням є вищою у 1,8 – 4,5 рази за зносостійкість вихідної сталі У8А (HRC 62).

- сталі 9ХС з титаноалітованими покриттями з бар'єрним шаром  $\text{TiN}$  є вищою, в порівнянні з вихідною, в 6,9 разів;

- сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями є вищою, в порівнянні з вихідним сплавом ВТ6 ((HRC 3,6), у 2,0 – 3,5 рази.

Визначено, що різальні властивості БНТП із сплаву ВК8 збільшуються в 8,3 рази при нанесенні азототитаноалітованих покриттів.

Висока зносостійкість, різальні властивості зумовлені будовою та властивостями покриттів: високою мікротвердістю, наявністю шарів  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$ ;  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , інтерметалідів; оксидів  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Наявність в покритті бар'єрних шарів

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , зменшує дифузійний перерозподіл елементів підкладки, покриття, оброблювального сплаву в зоні контакту, що позитивно впливає на зносостійкість.

15. Встановлено, що найвищу жаростійкість при температурі  $800^\circ\text{C}$  впродовж 100 годин виявляють покриття, отримані хромоалітуванням сталі У8А з бар'єрним шаром карбідів хрому. Висока жаростійкість покриттів визначається їх фазовим та хімічним складом. При окисленні покриттів, що містять хром та алюміній, на поверхні формуються якісні захисні плівки на основі  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Наявність титану та ванадію призводить до формування за тих же умов окислення менш щільних, пухких плівок оксидів  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  з незадовільними захисними властивостями. Композиція шарів  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{TiN}$  при випробуванні на жаростійкість виконує роль бар'єру, що перешкоджає дифузії алюмінію, хрому покриття, кисню та азоту в підкладку, а також елементів підкладки до поверхні.

16. Проведеними в роботі корозійними, електрохімічними, мікрорентгеноспектральними дослідженнями встановлено, що опір корозії та захисні властивості отриманих покриттів залежать як від природи агресивного середовища, так й від складу та структури покриттів. Швидкість корозії сталі У8А з отриманими покриттями збільшується при переході від технічної води, розчинів соди і слабо дисоційованих кислот до більш сильних органічних кислот і нітратної кислоти. Отримані покриття підвищують у 2-10 разів корозійну стійкість сталі у технічній воді та розчинах органічних кислот, у 7000-7900 разів у 15% розчині  $\text{HNO}_3$ . Найбільшу захисну дію мають покриття з бар'єрними шарами карбідів хрому і карбідів титану.

17. Різниця у корозійній стійкості та захисній дії отриманих покриттів зумовлена як різною природою досліджуваних агресивних середовищ, так й різним впливом складових дифузійних шарів на протікання корозійних процесів. У технічній воді і розчинах слабо дисоційованих органічних кислот корозія сталі і покриттів протікає з кисневою деполяризацією, у розчинах більш сильних органічних кислот – з воднево-кисневою, у 15% нітратній кислоті – з воднево-окислювальною. Нанесення покриттів призводить до гальмування парціальних реакцій корозії сталі, а в розчинах адипінової та нітратної кислот до зміни характеру деполяризації корозії, відповідно на кисневу та окислювальну.

18. Мікроструктурним аналізом показано, що при корозії в розчинах кислот спостерігається суттєве пошкодження лише поверхневого шару покриттів на основі інтерметалідів, а шар, який складається з карбідів титану та хрому, залишається незмінним перешкоджаючи корозійному руйнуванню сталі. Мікрорентгеноспектральним аналізом встановлено, що після корозії у розчинах органічних кислот (оцтової, адипінової) спостерігається значне зменшення в поверхневому шарі покриттів заліза та хрому, а після корозії у розчині нітратної кислоти - заліза, титану та алюмінію, що свідчить про селективність їх корозійного руйнування. Отримані результати узгоджуються з даними вольтамперних вимірювань по визначенню впливу складових покриттів на парціальні реакції корозії сталі. На першому етапі корозійних випробувань захисна дія досліджуваних

покриттів зумовлена наявністю у їх складу алюмінію, а при довготривалих корозійних випробувань - хімічно стійких карбідів титану та хрому.

19. Корозійна стійкість сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями підвищується при переході від розчинів сульфатної та нітратної кислот до перекису водню та органічних кислот (щавлевої, оцтової, адипінової). Найбільшу захисну дію хромоалітовані покриття проявляють у 1,5 розчині адипінової кислоти ( $\gamma=13,75$ ) та 3% розчині перекису водню ( $\gamma=9,5$ ). Нанесення на поверхню титанового сплаву ВТ6 отриманих покриттів призводить до підвищення перенапруги катодного відновлення молекул кисню і перекису водню та гальмуванню анодного розчинення титанового сплаву у розчинах адипінової кислоти та перекису водню, що забезпечує їх високу захисну дію у цих агресивних середовищах.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

Монографії:

1. Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Калашніков Г.Ю., Аршук М.В., Погребова І.С. Дифузійні багатошарові покриття за участю титану, хрому, алюмінію, вуглецю, азоту на сталі У8А. Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії -Київ: КНУТД, -2018.-248-264 с. Ухвалено Вченою радою № 4; дата 28.11.2018. *Особистий внесок здобувача*: Встановлення впливу бар'єрних шарів на основі нітриду титану TiN, карбідів хрому Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> на фазовий і хімічний склад, структуру, властивості титаноалітованих та титаноалюмохромованих покриттів на сталі У8А.

Статті:

2. Smokovich I. Ya., Loskutova T. V., Khizhnyak V. G. Heat resistance of VT6 alloy with and without aluminum–chromium diffusion coatings at 500, 700, and 900°C. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 53, Nos. 1-2, May, 2014 (Russian Original Vol. 495, Nos. 1-2, Jan.-Feb., 2014, C.62-73) Page 48-56 *Особистий внесок здобувача*: Досліджено жаростійкість хромоалітованого сплаву ВТ6 (входить до наукометричної бази Scopus).

3. Loskutova T.V., Levashov S.S., Khizhnyak V.G., Pogrebova I.S. Structurization and High-Temperature Oxidation Resistance of U8A Steel with Ti–Cr–Al Multi-Component Diffusion Coatings. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, V.54, Nos.11-12, 2016 (Russian Original Vol. 11-12, 2014, C.43-51)Page 665-671. *Особистий внесок здобувача*: Досліджено жаростійкість сталі У8А з дифузійними покриттями за участю титану, хрому, алюмінію (входить до наукометричної бази Scopus).

4. V.G. Khyzhnyak, T.V.Loskutova, G.Y.Kalashnikov, O.I.Mykolaychuk. Producing Multilayer Coatings from the Gas Phase with the Participation of TiC and TiN Compounds on the Hard Alloy VK8. *Journal of Superhard Materials*. 2018.- №40(3), с. 170-178. (Russian Original Vol. 3, 2018, C.21-32) *Особистий внесок здобувача*: Досліджено фазовий і хімічний склад, структуру, мікротвердість, експлуатаційні властивості твердого сплаву ВК8 з багатошаровими покриттями, отриманими методами дифузійного титанування, титаноалітування, азоттитанування, азоттитаноалітування (входить до наукометричної бази Scopus).

5. Dehula A.I., Kharchenko N.A., Hovorun T.P., Khizhniak V.G., Loskutova T.V., I.Ya. Smokovich, Y.O.Kravchenko Physicochemical conditions of complex diffusion saturation of metal surfaces with titanium and chromium. *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*, 2017, Vol 21, Issue 3, page 239-250 *Особистий внесок здобувача*: Досліджено фізико-хімічні умов хромотитанування сплавів на основі заліза (входить до наукометричної бази Scopus).

6. Loskutova T.V., Khyzhnyak V.G., Bobina M M., Nikitina N.S. Protective properties of a new type coatings involving titanium, chromium, aluminum// *Materials today: Proceedings*. Volume 6, Issue 2,2019, P. 201-210. *Особистий внесок здобувача*: Досліджено вплив бар'єрних шарів на жаростійкість титаноалітованої, хромоалітованої сталі У8А (входить до наукометричної бази Scopus).

7. V.G. Hignjak, T.V. Loskutova, G.Y. Calashnicov, I.S. Pohrebova, N.S. Nikitina, N.A. Kharchenko, T.P. Hovorun<sup>2</sup>, I.Y. Smokovych Diffusion Saturation of U8A Steel in a Mixture of Metal Powders with the Chloride Ammonia// *J. Nano- Electron. Phys.* 11 No 3, 03022 (2019), [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(3\).03022](https://doi.org/10.21272/jnep.11(3).03022) *Особистий внесок здобувача*: Досліджено вплив способів титанохромоалітування на структуру та властивості сталі 9ХС. Запропоновано механізми утворення покриттів (входить до наукометричної бази Scopus).

8. Бобіна М.М., Хижняк В.Г., А.Б.Бобін, Т.В. Лоскутова Склад та властивості покриттів на основі сполук титану// *МОМ*. 2008.- №1, - С. 40-43 *Особистий внесок здобувача*: Досліджено фазовий, хімічний склад, структуру та властивості покриттів на основі сполук титану, отриманих на поверхні твердих сплавів (фахове видання).

9. Хижняк В.Г., Аршук М.В.,Лесечко Д.В., Лоскутова Т.В., Титаноалітування технічного заліза в закритому реакційному просторі в середовищі хлору. "*Наукові вісті НТУУ"КПІ"*", 2009,№4(66) С. 92-96. *Особистий внесок здобувача*:Досліджено фізико-хімічні умови процесу титаноалітування сплавів в закритому реакційному просторі в середовищі хлору за умов зниженого тиску (фахове видання).

10. Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лоскутова Т.В., Пересенчук Т.Л. Титаноалітування азотованого твердого сплаву ВК8 у закритому просторі. "*Наукові вісті НТУУ"КПІ"*", 2010,№6(74) С. 120-125. *Особистий внесок здобувача*:Отримання покриттів, дослідження фазового і хімічного складу, структури та експлуатаційних властивостей азотованого твердого сплаву ВК8 після дифузійного титаноалітування (фахове видання).

11. Аршук М.В., Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Пересенчук Т.Л., Структура і властивості твердого сплаву ВК8 з комплексними покриттями за участю азоту, титану і алюмінію. *Проблеми тертя та зношування*. Науково-технічний збірник ВИПУСК 54 Київ «НАУ-друк» 2010, С. 218-229. *Особистий внесок здобувача*: Визначено вплив композиції TiC, TiN на фазовий та хімічний склади, структуру, характеристики та експлуатаційні властивості покриттів за участю азоту, титану і алюмінію на сплаві ВК8. (фахове видання).

12. Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Аршук М.В., Волошановський П.М. Будова, механічні властивості та абразивна зносостійкість покриттів за участю титану, ванадію, хрому і алюмінію на сталі У8А. *Проблеми тертя та зношування Науково-технічний збірник ВИПУСК 54 Київ «НАУ-друк» 2010*, С. 230-237. *Особистий внесок здобувача*: Отримання покриттів, дослідження фазового і хімічного складу, структури та абразивної зносостійкості сталі У8А з покриттями. Показано вплив мікротвердості, показників тріщиностійкості на абразивну зносостійкість (фахове видання).

13. Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Волошановський П.М., Хижняк О.В., Гольштейн К.В. Абразивна зносостійкість комплексних дифузійних покриттів при наявності титану, ванадію, хрому та алюмінію на сталі У8А *"Наукові вісті НТУУ"КПІ*, 2010, №5 С. 93-96. *Особистий внесок здобувача*: Визначено, що залежно від технології хіміко-термічної обробки на поверхні сталі У8А формуються покриття за участю карбідів, нітридів і інтерметалідів. За методикою кінетичної мікротвердості визначено мікроміцність та тріщиностійкість отриманих покриттів. (фахове видання).

14. Погребова И.С., Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Бобина М.М., Левашов С.С., Влияние активатора на структуру и свойства хромоалитированных покрытий на стали У8А. *Научно-технический журнал Вопросы химии и химической технологии*. – 2011. - №4(2) секция Проблемы современной электрохимии. – Днепропетровск. - С. 132 - 134. *Особистий внесок здобувача*: Досліджено вплив активатора на фазовий і хімічний склад, структуру та властивості хромоалітованої сталі У8А (фахове видання).

15. Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Смокович І.Я., Погребова І.С., Отримання та структура комплексних дифузійних покриттів за участю хрому та алюмінію на титановому сплаві ВТ6. *Вісник СевНТУ, серія: Механіка, енергетика, екологія*, №120, Севастополь. – 2011. - С. 120 - 125. *Особистий внесок здобувача*: Досліджено фізико-хімічні умови процесу комплексного хромоалітування сплавів на основі титану. Експериментально підтверджена можливість отримання на поверхні титанового сплаву ВТ6 покриттів за участю титану, хрому, алюмінію, ванадію (фахове видання).

16. Лоскутова Т.В., Левашов С.С., Погребова І.С., Хижняк В.Г., Чегеренець О.Е., Дифузійне хромоалітування попередньо хромованої сталі У8А. *Фізико хімічна механіка матеріалів «Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів»*, Львів 2012 р, С. 250-255: *Особистий внесок здобувача*: Досліджено фазовий і хімічний склад, структуру та корозійну стійкість хромоалітованої сталі У8А з бар'єрним шаром карбідів хрому (фахове видання).

17. Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Левашов С.С., Погребова І.С., Жаростійкість комплексних покриттів отриманих хромоалітуванням попередньо хромованої сталі У8А. *Вісник СевНТУ, серія: Механіка, енергетика, екологія*, №120, Севастополь. – 2011. - С. 151 - 155. *Особистий внесок здобувача*: Досліджено жаростійкість хромоалітованої сталі У8А з бар'єрним шаром карбідів хрому (фахове видання).

18. Смокович І. Я., Лоскутова Т. В., Хижняк В. Г., Погребова І. С. Жаростійкість та корозійна стійкість комплексних хромоалітованих покриттів на

титановому сплаві ВТ6. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*, №1, 2013, С. 84-88. *Особистий внесок здобувача*: Досліджено корозійну стійкість та жаростійкість хромоалітованого сплаву ВТ6 (фахове видання).

19. Хижняк В.Г., Аршук М.В., Хижняк О.В., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В. Будова та абразивна зносостійкість азоттитаноалітованих сталей та твердого сплаву ВК8. *Проблеми тертя та зношування*, №4(65), 2014, С.60-67 *Особистий внесок здобувача*: Встановлено вплив бар'єрних шарів TiC, TiN на фазовий, хімічний склад титаноалітованих сталей, твердих сплавів (фахове видання).

20. Лоскутова Т.В. //Будова і захисні властивості комплексних хромотитаноалітованих дифузійних покриттів на сталі У8А. *Наукові вісті "НТУУ"КПІ*", №6,2015, С.38-46. *Особистий внесок здобувача*:Отримання покриттів, дослідження фазового і хімічного складу, структури та експлуатаційних властивостей титаноалітованої сталі У8А з бар'єрним шаром карбідів хрому (фахове видання).

21. Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лесечко Д.В., Лоскутова Т.В. Фізико-хімічні умови нанесення, структура та властивості покриттів за участю титану і алюмінію на технічному залізі. Фізика і хімія твердого тіла.№3, том 11, С.717-722 *Особистий внесок здобувача*: Показана можливість одночасного насичення сплавів титаном і алюмінієм в широкому діапазоні концентрацій насичуючих елементів у вихідній суміші. (фахове видання).

22. Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Калашніков Г.Ю., Савчук О.В. Дифузійне титаноалюмохромовування сталі 9ХС з бар'єрним шаром TiN// *МОМ*. 2017.- №4, - С. 25-30 *Особистий внесок здобувача*: Досліджено фазовий і хімічний склад, структуру та властивості титаноалюмохромованої сталі 9ХС з бар'єрним шаром TiN (фахове видання).

23. Погребова І.С., Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Редько Р.М./Корозійна стійкість комплексних титаноалітованих та хромотитаноалітованих покриттів//*МОМ*.2019.-№1, с.16-21. *Особистий внесок здобувача*:Досліджено вплив бар'єрних шарів на корозійну стійкість титаноалітованої сталі У8А (фахове видання)

24. Лоскутов В.Ф., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В. //Новий спосіб і нова реакційна камера для нанесення карбідних покриттів. *Наукові вісті "НТУУ"КПІ*", №2,2005, С.62-65. *Особистий внесок здобувача*:Розробка нового способу та реакційної камери для нанесення карбідних покриттів, дослідження фазового і хімічного складу, структури та експлуатаційних властивостей покриттів, отриманих за новим способом (фахове видання).

25. Хижняк В.Г. Вплив покриття TiN на насичення титаном та алюмінієм сталі 12Х18Н10Т / Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лоскутова Т.В., Білик І.І. // *Металознавство та обробка металів* – К.: 2011. – № 2 (58). – С. 27-31.

*Особистий внесок здобувача*:Встановлено вплив шару TiN на структуру, фазовий, хімічний склад титаноалітованої сталі 12Х18Н10Т

Патенти:

26. Аршук М.В., Хижняк В.Г., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В., Курдибайло Р.А., Кучеренко П.М. Спосіб нанесення дифузійних покриттів Патент України на корисну модель № 81813 від 10.07.2013 р.

27. Аршук М.В., Хижняк В.Г., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В., Калашніков Г.Ю., Булигін І.О. Спосіб нанесення дифузійних покриттів Патент України на корисну модель № 81814 від 10.07.2013 р.

28. Харченко Н.А., Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лоскутова Т.В., Погребова І.С., Малоштан Г.В., Никонець С.О., Голофост М.С., Калашников Г.Ю. Спосіб нанесення дифузійних покриттів на сталеві вироби Патент України на корисну модель № 127593 від 19.03.2018 р.

29. Патент на корисну модель №128750 Спосіб дифузійного титаноалітування вольфрамо-кобальтового твердого сплаву. Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Погребова І.С., Бобіна М.М., Пілявська І.В. Публ.10.10.2018 Бюл. №19, *Особистий внесок здобувача: Досліджено вплив бар'єрних шарів TiN на властивості титаноалітованого сплаву ВК8*

Тези доповідей:

30. Лесечко Д.В., Хижняк В.Г., Левашов С.С., Лоскутова Т.В., Абразивна зносостійкість комплексних азоттитанованих покриттів на сталі У8А. Міжнародна конференція «Матеріали для роботи в експериментальних умовах 2», НТУУ «КПІ», у 30-31 жовтня 2009.

31. Хижняк В. Г., Аршук М. В., Лоскутова Т.В., Лесечко Д. В., Сердитов О. Т., Вплив азоттитаноалітування на абразивну зносостійкість сталі У8А. Міжнародна науково – технічна конференція Сучасні проблеми трибології, м. Київ, 19 -21 травня 2010р.

32. Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Волошанівський П.М., Аршук М.В., Фізико-хімічні умови титаноалітування в середовищі хлору. «Матеріали для роботи в експериментальних умовах 3», НТУУ «КПІ, 28-29 грудня 2010, С.85-88.

33. Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Погребова І.С., Левашов С.С., Лиховой Д.І., Отримання та захисні властивості комплексних покриттів на основі титану та алюмінію на сталі У8А. Международная научно-техническая конференция, «Университетская наука -2011», Мариуполь, 2011.

34. Лоскутова Т.В., Левашов С.С., Погребова І.С., Хижняк В.Г., Бобіна М.М., Структуру та властивості хромоалітованих покриттів на сталі У8А. III – я Международная Самсоновская конференция, Киев, 2012.

35. Лоскутова Т.В., Левашов С.С., Погребова І.С., Хижняк В.Г., Лиховой Д.І., Комплексные диффузионные покрытия при участии хрома, титана и алюминия на стали У8А. Седьмая международная конференция «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» 24–28 сентября 2012 г. , п.г.т. Кацивели, Крым, Украина.

36. Лоскутова Т.В., Смокович І.Я., Погребова І.С., Матвєєнко Н.А., Жаростійкість сплаву ВТ6 з комплексними алюмохромовими покриттями. VI Міжнародна науково-технічна конференція студентів,аспірантів та молодих вчених«Хімія та сучасні технології» III ТОМ 24–26 квітня 2013 р. Дніпропетровськ Україна С.60-6.

37. Смокович І. Я., Лоскутова Т. В., Бобіна М. М., Погребова І. С., Комплексні дифузійні покриття за участю хрому та алюмінію на титановому сплаві ВТ6. III Науково-технічна конференція «Титан – 2012: виробництво і застосування» Запоріжжя, 4-5 жовтня 2012, С.75-77.

38. Погребова І.С., Лоскутова Т.В., Смокович І.Я., Нестерук Я.І., Корозійна стійкість і електрохімічні властивості алюмохромових дифузійних покриттів на сплаві ВТ6 в водних агресивних середовищах. Технологія 2014, Міжнародна науково-технічна конференція, 4-5 квітня 2014, м.Северодонецьк, С. 220-223.

39. Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Левашов С.С., Погребова І.С., Білянська І.О., Осипенко О.С. Титаноалітування дифузійно хромованої сталі У8А, 8-я Международная научно-технической конференции молодых ученых и специалистов "Сварка и родственные технологии"

40. Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Погребова І.С., Левашов С.С., Білянська І.О. Получение, структура и свойства комплексных хромтитаналитированных покрытий на стали У8А. /XI-я международная конференция «Стратегия качества в промышленности и образовании» 05-12 июня 2015 г., Технический университет г. Варна, Болгария.

41. Погребова І.С., Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Янцевич К.В., Білянська І.О. Комбінований захист вуглецевих сталей дифузійними покриттями та інгібіторами корозії. VII Український з'їзд з електрохімії. Сучасні проблеми електрохімії. Освіта. Наука. Виробництво. Збірник праць НТУУ"ХПІ", 21-25 вересня, м.Харків, с.263-265

42. Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Погребова І.С., Білик І.І., Тарасенко Є.О. Будова, склад та захисні властивості хромоалітованих покриттів з бар'єрним шаром нітриду титану на сталі У8А // «Матеріали для роботи в екстремальних умовах - б». - К. – 2017. - НТУУ «КПІ». – С. 232 – 235.

43. Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Калашніков Г.Ю., Савчук О.В./ Фазовий та хімічний склад, структура покриттів титану, алюмінію та хрому на сталі 9ХС з бар'єрним шаром TiN // Міжнародна наукова конференція Матеріали для роботи в екстремальних умовах-7», 30 листопада – 2 грудня 2017 С. 141-143 с.

44. Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Погребова І.С., Пілявська І.В., Андрійченко Т.С./ Жаростійкість сталі У8А з багатокомпонентними хромоалітованими покриттями// Міжнародна наукова конференція Матеріали для роботи в екстремальних умовах-7", 30 листопада – 2 грудня 2017 С. 170-172 с. 3с

45. Loskutova T., Pogrebova I., Hezhnyak V., Bobina M. Protective properties of a new type coatings involving titanium. chromium. Aluminum//3 rd ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry "Promising materials and Processes in Applied Electrochemistry", 04.06 2018.

46. Букет О.І., Погребова І.С., Лоскутова Т.В., Шведенко І.А./ Роль ванадію у розкладанні  $H_2O_2$  при його взаємодії зі сплавом ВТ6// VII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. Київ. 11.04.18 . с. 71.

47. Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Калашніков Г.Ю., Погребова І.С., Кравчук В.Ф., Годунок І.М.//Механізм формування багат шарових титаноалітованих



покриттів з бар'єрним шаром TiN. Міжнародна наукова конференція. Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 8», 30 листопада – 7-8 грудня 2018 С. 193-195.

48. Loskutova T., Smokovich I.Ya, Pogrebova I., Hezhnyak V., Nikitina N.S. Protective properties of diffused chrome-calorizing coatings with TiN and Ti<sub>2</sub>AlN barrier layers on VT6 alloy//4 rd ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry "Promising materials and Processes in Applied Electrochemistry". - м.Київ. 19.04.2019.

### Анотація

*Лоскутова Т.В.* Формування багатокомпонентних покриттів за участю Ti, Cr, Al з бар'єрними шарами на сталях, титанових та твердих сплавах. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису (дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.01 – Металознавство та термічна обробка металів (05 – Технічні науки). – Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Київ, 2021).

Дисертація присвячена вирішенню важливої науково-технічної проблеми, а саме розвитку наукових основ створення багатокомпонентних покриттів із бар'єрними шарами, до складу яких входять карбіди хрому, карбід титану, нітрид титану, інтерметаліди алюмінію, хрому та титану. Отримані покриття поєднують необхідні експлуатаційні властивості одних складових (зносостійкість, жаро- та корозійну стійкість) з бар'єрними функціями інших.

Проведено теоретичні розрахунки рівноважного складу багатокомпонентних систем за участю титану, алюмінію, хрому, заліза, вольфраму, азоту, кисню, хлору, які дозволили визначити вплив параметрів процесу (складу реакційного середовища, температури, тиску) на фазовий та хімічний склад покриттів та встановити оптимальні параметри процесу. Встановлено температурну область стабільного існування карбідів хрому, які можуть бути запропоновані в якості бар'єрів.

Встановлено, що на досліджених сплавах бар'єрні шари можуть бути отримані: хромуванням з утворенням шарів карбідів хрому (сталь У8А); фізичним осадженням із газової фази TiN (сталі У8А, 9ХС); азотуванням із подальшим титаноалітуванням (сталь У8А, твердий сплав ВК8); формуванням бар'єрного шару TiN під час хромоалітування на титановому сплаві ВТ6.

Досліджено вплив бар'єрних шарів на основі карбідів хрому, нітриду титану на структуру, фазовий та хімічний склад титаноалітованих, хроматитаноалітованих, хромоалітованих покриттів, отриманих на поверхнях досліджуваних сплавів. Запропоновано механізми їх формування.

Досліджено фізико-хімічні властивості отриманих покриттів: мікротвердість, зносостійкість, жаро- та корозійну стійкість. Встановлено високу мікротвердість отриманих покриттів, зумовлену наявністю в їх складі шарів карбідів хрому, титану, нітриду титану (13,0–35,6 ГПа), інтерметалідів, оксидів (1,9–12,6 ГПа).

Показано, що нанесення досліджуваних покриттів призводить до підвищення в 1,8–6,9 разу зносостійкості вихідних сплавів за умов сухого тертя. Різальні

властивості багатоганних непереточуваних твёрдосплавних пластин зі сплаву ВК8 з покриттями збільшуються у 8,3 разу.

Встановлено, що отримані покриття підвищують жаростійкість сталі У8А в атмосфері повітря при 800 °С та її корозійну стійкість у промислово важливих агресивних середовищах (технічній воді, розчинах нітратної та органічних кислот). Визначено механізми захисної дії покриттів. Показано, що нанесення хромолітованого покриття призводить до підвищення корозійної стійкості сплаву ВТ6 у розчинах органічних кислот та перекису водню.

В рамках дисертаційної роботи запропоновано нові способи отримання покриттів із бар'єрною складовою за участю карбідів хрому, нітриду титану. Покриття, нанесені на поверхню титанового сплаву ВТ6, твёрдого сплаву ВК8, були випробувані на низці вітчизняних підприємств.

Ключові слова: вуглецева сталь У8А, легована сталь 9ХС, титановий сплав ВТ6, твёрдий сплав ВК8, дифузійне насичення, бар'єрні шари, покриття, хромування, алюмохромування, хромоалітування, хромотитаноалітування, фазовий склад, хімічний склад, структура, мікротвёрдість, жаростійкість, корозійна стійкість, зносостійкість в умовах тертя та ковзання.

### Аннотация

*Лоскутова Т.В.* Формирование многокомпонентных покрытий с участием Ti, Cr, Al с барьерными слоями на сталях, титановых и твердых сплавах - Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов» (05 - Технические науки). Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского", Киев, 2021.

Диссертация посвящена решению важной научно-технической проблемы: развитию научных основ создания многокомпонентных покрытий с барьерными слоями, в состав которых входят карбиды хрома, карбид титана, нитрид титана, интерметаллиды алюминия, хрома и титана. Полученные покрытия сочетают необходимые эксплуатационные свойства одних составляющих (износостойкость, жаро- и коррозионную стойкостью) с барьерными функциями других.

Проведены теоретические расчеты равновесного состава многокомпонентных систем с участием титана, алюминия, хрома, железа, вольфрама, азота, кислорода, хлора, которые позволили определить влияние параметров процесса (состава реакционной среды, температуры, давления) на фазовый и химический составы покрытий и установить оптимальные параметры процессов. Установлено температурную область стабильного существования карбидов хрома, которые могут быть предложены в качестве барьеров.

Установлено, что на исследованных сплавах барьерные слои могут быть получены: хромированием, с образованием слоев карбидов хрома (сталь У8А) физическим осаждением из газовой фазы TiN (стали У8А, 9ХС), азотированием с

последующим титаноалитированием (сталь У8А, твердый сплав ВК8) формированием барьерного слоя TiN при хромоалитировании титанового сплава ВТ6

Выявлено влияние барьерных слоев на основе карбидов хрома, нитрида титана на структуру, фазовый и химический составы титаноалитированных, хромотитаноалитированных, хромоалитированных покрытий, полученных на поверхностях исследуемых сплавов. Предложены механизмы их формирования.

Исследованы физико-химические свойства полученных покрытий: микротвердость, износостойкость, жаро- и коррозионная стойкость. Установлено, что высокая микротвердость полученных покрытий обусловлена наличием в их составе слоев карбидов хрома, титана, нитрида титана (13,0-35,6 ГПа), интерметаллидов, оксидов (1,9 - 12,6 ГПа).

Показано, что нанесение исследуемых покрытий приводит к повышению в 1,8-6,9 раз износостойкости исходных сплавов в условиях сухого трения. Режущие свойства многогранных неперетачиваемых твердосплавных пластин из сплава ВК8 с покрытиями увеличивается в 8,3 раза.

Установлено, что полученные покрытия повышают жаростойкость стали У8А в атмосфере воздуха при 800°C, коррозионную стойкость в промышленно важных агрессивных средах (технической воде, растворах азотной и органических кислот). Определены механизмы защитного действия покрытий. Показано, что нанесение хромоалитированного покрытия приводит к повышению коррозионной стойкости сплава ВТ6 в растворах органических кислот и перекиси водорода.

В рамках диссертационной работы предложены новые способы получения покрытий с барьерной составляющей с участием карбидов хрома, нитрида титана. Покрытия нанесенные на поверхность титанового сплава ВТ6, твердого сплава ВК8 были испытаны на предприятиях Украины.

*Ключевые слова:* углеродистая сталь У8А, легированная сталь 9ХС, титановый сплав ВТ6, твердый сплав ВК8, покрытия, диффузное насыщение, барьерные слои, хромирование, алюмохромирование, хромоалитирование, хромотитаноалитирование, фазовый состав, химический состав, структура, микротвердость, жаростойкость, коррозионная стойкость, износостойкость в условиях сухого трения

### **Annotation**

*Loskutova T.V.* Formation of multicomponent coatings with the participation of Ti, Cr, Al with barrier layers on steels, titanium and solid alloys - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation on obtaining of a scientific degree of the doctor of technical sciences on a specialty 05.16.01 - Metallurgy and thermal treatment of metals (05 - Technical sciences). –National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2020.

The dissertation is devoted to the solution of an important scientific and technical problem: development of scientific bases of creation of multicomponent coatings with barrier

layers which structure includes chromium carbides, titanium carbide, titanium nitride, intermetallics of aluminium, chromium and titanium. The resulting coatings combine the required performance properties of some components (wear resistance, heat and corrosion resistance) with the barrier functions of others.

Theoretical calculations of the equilibrium composition of multicomponent systems with the participation of titanium, aluminium, chromium, iron, tungsten, nitrogen, oxygen, chlorine, which allowed to determine the influence of process parameters (reaction medium composition, temperature, pressure) on the phase and chemical compositions of coatings and set optimal parameters of the process. The temperature range of stable existence of chromium carbides, which can be offered as barriers, has been established.

It is established that on the studied alloys barrier layers can be obtained: by chromium plating, with the formation of chromium carbides layers (U8A steel); physical deposition from the gas phase of TiN (U8A steel, 9HS); nitriding followed by titanium alloying (U8A steel, VK8 hard alloy); formation of the TiN barrier layer during chromium aluminizing on BT6 titanium alloy.

The influence of barrier layers based on chromium carbides, titanium nitride on the structure, phase and chemical compositions of titanium-alloy, chromium-titanium alloy, chromium alloy coatings obtained on the surface of the studied alloys was investigated. The mechanisms of their formation are offered.

The physical-chemical properties of the obtained coatings were studied: micro-hardness, wear resistance, heat and corrosion resistance. The high micro-hardness of the obtained coatings was established due to the presence in their composition of chromium carbides layers, titanium, titanium nitride (13.0-35.6 GPa), intermetallics, oxides (1.9 - 12.6 GPa).

It is shown that the application of the investigated coatings leads to an increase of 1.8-6.9 times the wear resistance of the initial alloys under dry friction. The cutting properties of MNSP from VK8 alloy with coatings increase by 8.3 times.

It is established that the obtained coatings increase the heat resistance of U8A steel in an air atmosphere at 800 ° C and its corrosion resistance in industrially important aggressive environments (technical water, nitric and organic acid solutions). The mechanisms of protective action of coatings are determined. It is shown that the application of chromium aluminized coating leads to increased corrosion resistance of BT6 alloy in solutions of organic acids and hydrogen peroxide.

In the dissertation, new methods of obtaining coatings with a barrier component involving chromium carbides, titanium nitride are proposed. Coatings applied to the surface of VT6 titanium alloy, VK8 hard alloy were tested at Ukrainian enterprises.

Keywords: U8A carbon steel, 9HS alloy steel, VT6 titanium alloy, VK8 solid alloy, diffusion metallization, barrier layers, coatings, aluminizing, chroming, aluminium chroming, chromium-aluminizing, chromium titanium-aluminizing, phase composition, chemical composition, structure, micro-hardness, heat resistance, corrosion resistance, wear resistance in the conditions of friction and sliding.